

На правах рукописи

**ВОРОНИНА ЕЛЕНА ВАЛЕНТИНОВНА**

**ЭФФЕКТЫ ЛОКАЛЬНОГО АТОМНОГО ОКРУЖЕНИЯ В  
МАГНЕТИЗМЕ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ НЕУПО-  
РЯДОЧЕННЫХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И ЧАСТИЧНО-  
УПОРЯДОЧЕННЫХ СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗА С *SP*-ЭЛЕМЕНТАМИ**

Специальность 01.04.11. - Физика магнитных явлений

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

Ижевск 2009

Работа выполнена в Физико-техническом институте УрО РАН, г.Ижевск

**Научный консультант:** доктор физико-математических наук,  
профессор  
Елсуков Евгений Петрович

**Официальные оппоненты:** доктор физико-математических наук,  
профессор  
Русаков Вячеслав Серафимович

доктор физико-математических наук,  
профессор  
Гребенников Владимир Иосифович

доктор физико-математических наук  
Ильясов Рустам Сабитович

**Ведущая организация:** Физико-технологический институт РАН,  
г. Москва

Защита диссертации состоится 25 декабря 2009 г. в \_\_\_\_\_ часов  
на заседании Диссертационного совета Д 004.025.01 при Физико-техническом  
институте УрО РАН по адресу: 426001, Ижевск, ул. Кирова, д.132

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Физико-  
технического института УрО РАН.

Автореферат разослан « \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2009 г.

**Ученый секретарь Диссертационного совета**  
**Д 004.025.01 ФТИ УрО РАН**  
доктор физико-математических наук,

Титоров Д.Б.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Растущие технические потребности общества в более совершенных высокотехнологичных электронных устройствах стимулируют создание новых материалов с магнитными характеристиками, более совершенными по сравнению с существующими. В поиске новых материалов используется арсенал технологий и создается широкий спектр объектов [1,2], находящихся в неупорядоченном состоянии, либо содержащих структурную составляющую, характеризующуюся топологическим и/или химическим беспорядком. Неупорядоченное состояние возникает либо на промежуточных этапах синтеза материала, либо является характерным для конечного продукта, оказывая влияние на фундаментальные характеристики, включая его магнитные свойства. Все это порождает необходимость исследования, объяснения и прогнозирования изменений, в частности, магнитных свойств, вызванных наличием в системе беспорядка (топологического и/или химического). Развитие современных методов модификации и синтеза материалов позволило получать сплавы Fe в разупорядоченном состоянии с содержанием *sp*-элемента до 60 ат. % (Al, Si, Sn) со структурой и свойствами, отличными от их кристаллических аналогов [3,4]. По своим свойствам эти сплавы близки к аморфным материалам, но являются более простыми объектами, поскольку обладают только композиционным типом беспорядка и позволяют проследить эволюцию структурных и магнитных свойств в зависимости от сорта и концентрации *sp*-элемента. Проблемы, возникающие в объяснении магнитных свойств и идентификации магнитной структуры неупорядоченных и частично-упорядоченных сплавов, отчетливо обнаруживаются на примере систем Fe-Al, Fe-Si, Fe-Sn.

Магнитная структура неупорядоченных сплавов систем Fe-M (M=Al, Sn, Si) надежно установлена только для сплавов с содержанием *sp*-элемента до 35 ат. % Al и 45 ат. % Sn, Si. При более высоких концентрациях *sp*-элемента имеющиеся литературные данные относятся к единичным составам и не содержат результатов низкотемпературных измерений. Анализ совокупности данных по поведению магнитных характеристик частично-упорядоченных сплавов  $Fe_{100-x}Al_x$  ( $25 < x < 35$  ат. %) показывает разнообразие предложенных моделей магнитного упорядочения: от антиферромагнетика с ферромагнитными кластерами [5] и миктомагнетика [6] до волны спиновой плотности [7].

Существенное различие в концентрации Al и Sn, при которой средний магнитный момент на атом Fe по данным магнитных измерений и среднее сверхтонкое магнитное поле (СТМП) на ядре резонансного атома обращаются в ноль, а также значение отношения этих величин, нетипичное для ферромагнитных систем, свидетельствуют о формировании в них сложной магнитной структуры, которую невозможно отнести к какому-либо хорошо известному типу магнитного упорядочения [8]. Отсутствие работ, представляющих результаты комплексных систематических исследований типа магнитной структуры и ее эволюции в разупорядоченных нанокристаллических сплавах Fe с Al, Sn, Si в широком концентрационном интервале существования кооперативного магнетизма, включая область высоких концентраций *sp*-элемента, определило про-

блему ее установления. Отсутствие на настоящий момент единой позиции в определении типа магнитного упорядочения и природы наблюдаемых магнитных неоднородностей в частично-упорядоченных сплавах Fe-Al с концентрацией Al  $25 < x < 35$  ат. % свидетельствует об актуальности этой проблемы.

Один из возможных подходов в описании магнетизма неупорядоченных сплавов переходных металлов с металлоидами основывается на существовании локализованных магнитных моментов. Применимость моделей локализованных магнитных моментов поддерживается прямыми экспериментальными доказательствами их существования в системах переходный металл-метalloид, полученными с помощью магнитной нейтронографии при изучении стабильных интерметаллидов этих систем, а также результатами теоретических работ [9]. В рамках такого подхода необходимы как модель локальных магнитных моментов, так и параметры локальной атомной структуры исследуемых сплавов.

Проблема микроструктуры неупорядоченных материалов и ее связи с интегральными свойствами представляет собой одну из фундаментальных проблем физики неупорядоченного состояния. Рентгеноспектральный структурный анализ (РССА или EXAFS-спектроскопия в англоязычной литературе) является прямым структурным методом, дающим информацию о локальном атомном окружении [10]. Каких-либо работ, содержащих результаты исследований параметров локальной атомной структуры (ЛАС) и ее эволюции с ростом содержания  $\text{sr}$ -элемента в разупорядоченных сплавах Fe с Al, Si, Sn методом РССА, автором не обнаружено. Использование РССА для целей исследования ЛАС неупорядоченных многокомпонентных сплавов требует решения ряда методических задач. Необходим алгоритм, позволяющий определять набор параметров локального атомного окружения (парциальные длины связей и координационные числа) в бинарных неупорядоченных кристаллических сплавах по данным на крае поглощения одного из компонентов сплава. При исследовании порошкообразных объектов методом РССА в геометрии поглощения является актуальным развитие методик, осуществляющих коррекцию экспериментального сигнала на неоднородность исследуемого образца по толщине.

Мессбауэровская спектроскопия также является уникальным структурно-чувствительным методом, обеспечивающим получение набора сведений об интегральном и локальном атомном и магнитном состоянии сплавов. Одной из главных структурных особенностей атомно-разупорядоченных систем является большое количество неэквивалентных позиций резонансного атома. В результате, мессбауэровские спектры таких объектов слабо разрешаются, либо вообще не разрешаются на отдельные компоненты. Задачи повышения разрешения в таких спектрах и восстановления распределений параметров сверхтонких взаимодействий (СТВ) и их параметров относятся к классу некорректных задач и для их решения целесообразно использовать методы регуляризации [11]. Впервые в мессбауэровских исследованиях принцип регуляризации был использован в работе [12]. Значительный вклад в решение методологической проблемы повышения разрешения в мессбауэровском спектре в рамках метода «реставрации и повышения качества изображений», гарантирующего устойчивость решаемой обратной задачи, был внесен авторами [13]. К середине 80-х годов в литерату-

ре, посвященной методологии мессбауэровской спектроскопии, не имелось описания определенного универсального, устойчивого к статистическим погрешностям, модельно-независимого метода получения распределения параметра(ов) СТВ, применимого для расшифровки как слабо разрешенных, так и хорошо разрешенных спектров, активно использующего дополнительные априорные соотношения, вытекающие из условий конкретной физической задачи. Все это обусловило необходимость развития метода, обеспечивающего устойчивость получаемых функций распределения к погрешностям экспериментальных данных, содержащего обобщение требований к искомым распределениям и предусматривающего возможность оценки погрешности функции распределения и параметров ядра интегрального уравнения.

**Целью** данной работы является установление локальной атомной, локальной и макроскопической магнитной структуры разупорядоченных нанокристаллических сплавов Fe с *sp*-элементами - Al, Si, Sn и частично-упорядоченных микрокристаллических сплавов  $\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x$  ( $25 < x < 35$  ат. %).

В соответствии с поставленной целью в работе решались следующие **задачи**:

- Развитие метода математической обработки мессбауэровских спектров на основе вариационного метода Тихонова и методик оценки погрешностей параметров задачи и искомой функции распределения параметра СТВ.
- Развитие (реализация алгоритма и апробация) в рамках вариационного метода Тихонова методики получения параметров локального атомного окружения из протяженной тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения в условиях неполноты экспериментальных данных для бинарных кристаллических сплавов.
- Разработка методики, осуществляющей коррекцию экспериментальных рентгеновских спектров поглощения на неоднородность исследуемого образца по толщине.
- Определение макроструктуры и локальной атомной структуры методами рентгеновской дифракции, рентгеноспектрального структурного анализа и мессбауэровской спектроскопии.
- Исследование температурного, полевого поведения интегральных и локальных магнитных характеристик неупорядоченных сплавов Fe-M (Al, Si, Sn) и частично-упорядоченных Fe-Al сплавов с использованием магнитных измерений, мессбауэровской спектроскопии.
- Разработка моделей магнитных моментов и анализ на их основе локальной и макроскопической магнитной структуры исследуемых систем.

### **Научная новизна и основные результаты диссертационной работы:**

1. Впервые методом рентгеноспектрального структурного анализа проведены исследования локальной атомной структуры разупорядоченных нанокристаллических сплавов Fe с Al, Si, Sn в широком диапазоне концентраций *sp*-элемента. Установлено, что, начиная с определенной для каждой системы концентрации, происходит изменение локального атомного окружения, проявляю-

щееся в увеличении среднего числа атомов *sp*-элемента в ближайшем окружении атома Fe за счет перераспределения их из второй координационной сферы и в уменьшении парциальных межатомных расстояний пары Fe - *sp*-элемент. С ростом содержания *sp*-элемента эти изменения имеют характер тенденции, что позволяет рассматривать их как «локальную» стадию формирования структуры другого типа с бóльшим координационным числом, и с бóльшим числом атомов *sp*-элемента в первой координационной сфере - B20 (Fe-Si), B8<sub>2</sub> и B35 (Fe-Sn), B2 (Fe-Al).

2. Впервые показана возможность описания концентрационного поведения магнитных и мёссбауэровских характеристик как в модели изменения эффективного числа атомов в ближнем координационном контакте, так и с учетом ближнего химического порядка по двум координационным сферам. Результаты рентгеноспектрального структурного анализа и мессбауэровской спектроскопии показали, что суммарное парциальное координационное число по первым двум координационным сферам, полученное из EXAFS-исследований, в пределах погрешности согласуется со средним числом атомов *sp*-элемента в ближайшем окружении резонансного атома, рассчитанном в модели, предполагающей изменение эффективного числа атомов в ближнем координационном контакте.

3. Впервые установлено, что по совокупности феноменологических признаков сплавы Fe-Al, Fe-Sn с концентрацией *sp*-элемента, превышающей 40 ат.% Al и 45 ат.% Sn, в низкотемпературной области не являются спиновыми стеклами.

4. Результаты мессбауэровских исследований с использованием поляризованного излучения и спектров магнитного дихроизма рентгеновских лучей вблизи *K*-края поглощения указывают на существование в разупорядоченных высококонцентрированных сплавах Fe-Al и Fe-Sn локальных магнитных моментов атома Fe, ориентированных противоположно суммарной намагниченности сплава.

5. Для двойных разупорядоченных сплавов на основе Fe-*sp*-элемент (Al, Si, Sn) предложены модели локального магнитного момента и магнитной структуры. В модели локального магнитного момента впервые учитывается зависимость не только величины, но и направления магнитного момента от химического состава ближайшего окружения атома Fe. Впервые для разупорядоченных сплавов с высоким содержанием *sp*-элемента Fe<sub>100-x</sub>Al<sub>x</sub>, Fe<sub>100-x</sub>Sn<sub>x</sub> с  $x_{Al} > 40$  ат.%,  $x_{Sn} > 50$  ат.% предложена модель магнитной структуры, соответствующей спиновому стеклу Маттиса и построены концентрационные магнитные фазовые диаграммы.

6. Показано, что резкое уменьшение среднего СТМП на ядре резонансного атома при температуре существенно ниже значения температуры магнитного упорядочения сплава обусловлено, прежде всего, ростом немагнитной компоненты. Особенности температурного поведения намагниченности, среднего СТМП и доли немагнитной составляющей в МС объяснены коротковолновыми

и стонеровскими спиновыми возбуждениями, оказывающими существенное влияние на локальные магнитные моменты атомов Fe в окружениях с большим числом атомов *sp*-элемента.

7. С использованием комплекса магнитометрических и мессбауэровских исследований магнитных свойств частично-упорядоченных сплавов  $\text{Fe}_{100-x}\text{Al}_x$  впервые показано, что по комплексу феноменологических признаков магнитную структуру сплавов с  $x > 26.5$  ат.% в низкотемпературной области ( $T < 20$  K) нельзя классифицировать как спиновое стекло, либо кластерное спиновое стекло.

8. Впервые в исследуемых сплавах с концентрацией  $\text{Al} \geq 30$  ат.% обнаружено, что температурные зависимости среднего сверхтонкого магнитного поля не описываются функцией Бриллюэна, а имеют вид «ступени». В сплаве  $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ , независимо от типа упорядочения, наблюдается увеличение среднего СТМП при  $120 \text{ K} < T < 220\text{-}230 \text{ K}$ .

9. Исследована температурная и полевая динамика параметров мессбауэровских спектров. Показано присутствие релаксационных явлений в сверхтонких взаимодействиях. Существование магнитных неоднородностей нанометрового масштаба подтверждается поведением температурной зависимости намагниченности при  $T > 150\text{-}200 \text{ K}$ .

10. Для частично-упорядоченных сплавов Fe-Al впервые предложена модель локального магнитного момента на атоме Fe и модель магнитной структуры, в которой предполагается зависимость величины и направления локального магнитного момента на атоме Fe от количества атомов Al в его ближайшем окружении. Магнитный момент атома Fe, окруженного 5 и более атомами Al, ориентируется противоположно намагниченности сплава.

11. В рамках предложенной модели получено хорошее количественное описание концентрационного поведения среднего магнитного момента на атом Fe, показано формирование магнитных неоднородностей нанометрового масштаба и дано объяснение более высоких магнитных характеристик сплавов упорядоченных по B2-типу, по сравнению с  $\text{DO}_3$ -упорядоченными сплавами одинаковых концентраций.

12. Предложено объяснение температурного поведения среднего магнитного момента на атоме Fe и среднего магнитного поля на его ядре в области 100-200K через стабилизацию релаксационных явлений в кластерах, содержащих магнитные моменты, ориентированные противоположно намагниченности.

**II. Практическая значимость работы** состоит в возможности использования полученных результатов для прогнозирования структурного и магнитного состояния в объемных сплавах металл - немагнитная примесь и интерфейсной зоне низкоразмерных структур, имеющих в своем составе переходный металл и *sp*-элемент. Результаты экспериментальных исследований интегральных и локальных магнитных характеристик, локальной атомной структуры, полученные в данной работе, представляют интерес для теоретического изучения

эффектов топологических и химических локальных неоднородностей на формирование магнитных взаимодействий в неупорядоченных и частично-упорядоченных системах переходный металл- *sp*-элемент (систем с коллективизированными электронами). Полученные данные по магнитной структуре и температурному поведению частично-упорядоченных сплавов Fe-Al были использованы для объяснения концентрационного и температурного поведения аномального эффекта Холла и магнитосопротивления. Разработанный на основе вариационного метода Тихонова обобщенный регуляризованный алгоритм на протяжении многих лет применяется в ФТИ УрО РАН для обработки мессбауэровских спектров. Процедура коррекции экспериментальных данных коэффициента поглощения, учитывающая неоднородность образца по толщине, рекомендована для применения на этапе предварительной обработки EXAFS-спектров порошкообразных образцов. Показано, что при анализе магнитных характеристик и интерпретации магнитной структуры сплавов необходимо проведение сравнения параметров термомагнитного и магнитного гистерезиса в идентичных внешних условиях.

### **На защиту выносятся**

1. Экспериментальные результаты по интегральным и локальным магнитным характеристикам высококонцентрированных неупорядоченных сплавов Fe-M (M=Al, Si, Sn) и частично-упорядоченных сплавов Fe-Al.
2. Результаты исследований локальной атомной структуры неупорядоченных сплавов Fe-M (M=Al, Si, Sn).
3. Модели локальных магнитных моментов и модели магнитной структуры в неупорядоченных сплавах Fe-M (M=Al, Si, Sn) и частично-упорядоченных сплавах Fe-Al.
4. Результаты по температурному и полемому поведению магнитной структуры неупорядоченных сплавов Fe-M (M=Al, Si, Sn) и частично-упорядоченных сплавов Fe-Al.
5. Обобщенный регуляризованный алгоритм, построенный на основе вариационного метода Тихонова, включающий коррекцию параметров ядра интегрального уравнения и оценку погрешности функции распределения.
6. Процедура коррекции экспериментальных значений коэффициента поглощения, учитывающая неоднородность исследуемого образца по толщине.

### **Степень обоснованности и достоверности научных положений и выводов, сформулированных в диссертации**

Достоверность полученных в работе результатов обеспечивается использованием комплекса взаимодополняющих методов исследования и имеющих строгое математическое обоснование и широкую апробацию алгоритмов и методов обработки экспериментальных данных. Обоснованность положений и выводов, сделанных на основе проведенных исследований, обеспечивается их непротиворечивостью надежно установленным теоретическим результатам и имеющимся литературным данным по локальной атомной структуре и магнитным свойствам неупорядоченных систем. Основные результаты диссертации



опубликованы в научных печатных изданиях и докладывались на научных мероприятиях.

### **Личный вклад автора**

Диссертация является самостоятельной работой, обобщающей результаты, полученные лично автором и в соавторстве. Направление исследований разработано совместно с д.ф.-м.н., проф. Елсуковым Е.П. Формулировка цели и задач исследования, пути их реализации, формулировка основных выводов выполнены лично автором. Обсуждение и интерпретация полученных результатов проводились в сотрудничестве с д.ф.-м.н., проф. Елсуковым Е.П. Получение разупорядоченных нанокристаллических сплавов методом механоактивации выполнялось к.ф.-м.н. Коныгиным Г.Н. и к.ф.-м.н. В.М. Фоминым (ФТИ УрО РАН). Получение частично-упорядоченных сплавов и подготовка всех образцов для исследований проводились автором. Экспериментальные исследования методами рентгеновской дифракции, мессбауэровской спектроскопии выполнены лично автором. Мессбауэровские измерения при температуре жидкого гелия выполнены д.ф.-м.н. Годовиковым С.К. в НИИЯФ МГУ им. М.В. Ломоносова. РССА-исследования на поляризованном и неполяризованном излучении выполнялись совместно с проф. Т. Миянагой (Университет Хиросаки, Аомори, Япония) и на EXAFS-станции накопителя ВЭПП-3 Института ядерной физики СО РАН (Новосибирск) при участии Б. Новгородова. Мессбауэровские измерения с использованием поляризованного излучения и анализ спектров проводились в Университете г. Бялисток докт. К. Шиманским (Польша). Программа магнитных измерений разрабатывалась автором. Анализ результатов магнитных измерений выполнялся лично автором. Магнитные измерения были выполнены преимущественно в Центре криомагнитометрии ИФМ УрО РАН к.ф.-м.н. Королевым А.В., а также к.ф.-м.н. Загайновым А.В. в ФТИ УрО РАН. Разработка обобщенного регуляризованного алгоритма на основе вариационного метода Тихонова, процедур коррекции параметров ядра интегрального уравнения и схемы оценивания погрешности распределения выполнялась совместно с д.ф.-м.н. А.Л. Агеевым (ИММ УрО РАН). Реализация, апробация алгоритма и анализ всех экспериментальных данных на их основе выполнен автором. Схема анализа EXAFS-спектров относительно парциальных координационных чисел, использующая информацию о длинах связей разработана под руководством д.ф.-м.н., проф. Ю.А. Бабанова (ИФМ УрО РАН). Обработка и анализ данных рентгеноспектрального структурного анализа выполнялись лично автором. В расчетах сигнала магнитного дихроизма в рентгеновских спектрах поглощения использовалась программа, разработанная в группе проф. Т.Фуджикава (Университет г. Чиба, Япония). Методика коррекции экспериментальных данных коэффициента поглощения рентгеновских лучей, позволяющая учитывать неоднородность образца по толщине, была разработана совместно с к.ф.-м.н. Д.Е. Гаевым (ФТИ УрО РАН). Определение размера области когерентного рассеяния по данным рентгеновской дифракции для разупорядоченных нанокристаллических сплавов выполнено д.ф.-м.н. Г.А. Дорофеевым ((ФТИ УрО РАН).

## Апробация работы

Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих Российских и Международных научных мероприятиях: Всесоюзном совещании по ядерно-спектроскопическим исследованиям сверхтонких взаимодействий (Грозный, 1987, Алма-Ата, 1989, Ужгород, 1991); Всесоюзной конференции по прикладной мессбауэровской спектроскопии (Москва, 1988; Казань, 1990); Уральской научно-технической конференции по применению Мессбауэровской спектроскопии в материаловедении, Ижевск, 1989; Всесоюзном Симпозиуме по физике аморфных магнетиков, Красноярск, 1989; Международной конференции по применениям эффекта Мессбауэра (ICAME'91) (Нанкин, 1991; Италия, 1995; Германия, 1999; Великобритания, 2001; Франция, 2005; Индия, 2007; Австрия, 2009); International Conference of the NATO Advanced Study Institute "Nanostructural Materials: Science and Technology", Snt. Petersburg, Russia, 1997; Национальной конференции по применению Рентгеновского, Синхротронного излучений, Нейтронов и Электронов для исследования материалов» (Дубна, 1997; Москва, 2005; Москва, 2007); Международном симпозиуме по метастабильным механически сплавленным и нанокристаллическим материалам (ISMANAM-97), Испания, 1997; Международном семинаре «NATO Advanced Research Workshop: Mossbauer Spectroscopy in Materials Science (MSMS'98), Словакия, 1998; Всероссийской конференции «Применение ядерно-физических методов в магнетизме и материаловедении», Ижевск, 1998; Национальной конференции по использованию синхротронного излучения (СИ-98), Новосибирск, 1998; International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (XAFS) (USA, 1998; Sweden, 2003); Moscow International Symposium on Magnetism (MISM) (Moscow, 1999; Moscow, 2005; Moscow, 2008); международной школе-семинаре «Новые магнитные материалы микроэлектроники» (Москва, 2000; Москва, 2004); Международной конференции «Эффект Мессбауэра: магнетизм, материаловедение, гамма-оптика», Казань, 2000; Всероссийской научной конференции «Алгоритмический анализ неустойчивых задач» (Екатеринбург, 2001; Екатеринбург, 2008); Euro-Asia Symposium "Trends in Magnetism" (EASTMAG-2001), Ekaterinburg, 2001; NATO Advanced Research Workshop «Material research in atomic scale by Mössbauer spectroscopy», Slovakia, 2002; VIII Международной конференции «Мессбауэровская спектроскопия и ее применения» (Санкт-Петербург, 2002; Екатеринбург, 2004; Ижевск, 2006; Екатеринбург, 2009); XVI International synchrotron radiation conference, Russia, Novosibirsk, 2006; Euro-Asia Symposium "Magnetism on a nanoscale" (EASTMAG-2007), Russia, Kazan, 2007;.

**Основные результаты работы** изложены в 46 статьях, 43 из которых опубликованы в рецензируемых научных изданиях. Перечень 43 работ приведен в конце автореферата.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения и списка литературы. Объем диссертации – 363 страницы, включая 143 рисунка, 27 таблиц. Список литературы содержит 527 наименований.

**Во введении** обсуждается актуальность темы диссертации, цели и задачи работы, научная новизна, научная и практическая значимость, положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** дается обзор существующих модельно-независимых методов обработки мессбауэровских спектров, формулируется задача развития методов обработки. Математическое описание задач повышения качества и восстановления распределений параметров СТВ и их параметров сводится к интегральному уравнению (ИУ), которое является либо уравнением I рода общего вида, либо уравнением I рода с разностным ядром. Задачи повышения разрешения в плохоразрешенных спектрах и восстановления параметров СТВ и распределений параметров СТВ относятся к классу некорректных задач и для их решения целесообразно использовать методы регуляризации [11]. Сущность этих методов состоит в замене точной неустойчивой задачи параметрическим семейством приближенных устойчивых к малым изменениям исходных данных задач. Справедливость этой процедуры имеет строгое математическое обоснование [11]. В данной работе на основе вариационного метода Тихонова предложен обобщенный регуляризованный алгоритм решения обратной задачи мессбауэровской спектроскопии. ИУ Фредгольма I рода, связывающее искомую функцию распределения параметра СТВ  $x$  -  $p(x)$  с экспериментальной интенсивностью резонансного поглощения в мессбауэровском спектре  $y(v)$ , записывается в виде:

$$Ap \equiv \int_a^b K(x, v, \mu) p(x) dx = y(v), v \in [c, d], \quad (1)$$

где  $\mu$  – конечный вектор параметров СТВ, точные значения которых в общем случае неизвестны;  $K(x, v, \mu)$  – функция, задающая форму элементарных или парциальных составляющих – ядро интегрального уравнения;  $[a, b]$  – интервал, на котором существует непрерывное распределение  $p(x)$ .

Алгоритм построен с учетом нескольких физических требований к решению, использованных в ранее известных методах по отдельности. Помимо традиционного для метода регуляризации требования гладкости искомого решения в данном алгоритме учтены условия его неотрицательности, асимптотического поведения и нормировки. В основе алгоритма лежит регуляризация задачи вариационным методом Тихонова и учет условия нормировки посредством функций штрафа. В качестве приближенного решения уравнения (1) принимается функция  $p(x)$ , минимизирующая на пространстве  $L_2$  функционал  $M[p(x)]$ :

$$M[p(x)] = \left\{ \|Ap - y\|_{L_2}^2 + \alpha \|p - \tilde{p}\|^2 + \beta \left\| \frac{d}{dx} (p - \tilde{p}) \right\|^2 + \gamma \left| \int_a^b p(x) dx - 1 \right|^2 \right\}, \quad (2)$$

где  $\alpha, \beta$  - параметры регуляризации, контролирующие гладкость решения,  $\gamma$  - параметр, учитывающий штраф,  $\tilde{p}(x)$  – некоторое пробное решение или 0.

Дискретизация задачи проводится методом квадратур или методом коллокаций. Если решение не удовлетворяет условию неотрицательности или точность его недостаточна, то используется процедура итерационного уточнения [14]. Полу-

ченное решение  $p_x^\alpha$  является приближенным, но оно принадлежит к тому классу решений, которые удовлетворяют физическим требованиям и элементом которого является точное решение уравнения (1).

В модельных численных испытаниях алгоритма было показано, что большие систематические ошибки в задании исходных данных (оператора задачи и правой части) при решении линейного интегрального уравнения I рода не позволяют удовлетворительно восстанавливать искомое решение. Если эти ошибки представимы в параметрическом виде, а неучтенные параметрической моделью ошибки достаточно малы, то исходное уравнение можно рассматривать как уравнение I рода с конечномерной нелинейностью. В работе [15] сформулированы и математически обоснованы условия, гарантирующие локальную единственность восстановления нелинейных переменных. Эти условия обеспечивают сходимость разработанного в данной работе итерационного метода, являющегося модификацией метода Гаусса-Ньютона, а также позволяют получить оценки сходимости для нелинейных переменных.

Испытания обобщенного регуляризованного алгоритма с коррекцией параметров ядра ИУ на модельных и реальных объектах показали: устойчивость алгоритма к погрешностям статистической природы и к умеренным ошибкам в задании параметров ядра ИУ; возможность применения для обработки спектров как с плохоразрешенной, так и с разрешенной сверхтонкой структурой; эффективность при наличии ошибок в задании нескольких параметров ядра ИУ; применимость и эффективность в решении задач с ядром ИУ, содержащим зависимости параметров СТВ от доминирующего параметра СТВ; для ядра ИУ, состоящего из нескольких слагаемых; применимость для решения задачи восстановления двумерной (двухпараметрической) функции распределения параметров СТВ; возможность анализа сходимости процедуры коррекции и близости скорректированных значений параметров к точным. Эффективность вышеизложенного метода коррекции параметров подтверждается результатами обработки экспериментальных спектров.

Поскольку методы регуляризации дают смещенную оценку погрешности решения [11], чтобы оценить полную погрешность решения (при фиксированном параметре регуляризации) необходимо учесть не только ошибку, вызванную погрешностью экспериментальных данных, но также учесть смещение решения, вызванное введением стабилизирующего функционала. Рассматривается ситуация, когда ошибка в экспериментальных данных вызвана только статистическим разбросом с известными характеристиками распределения и отсутствуют погрешности в операторе задачи (после коррекции параметров ядра интегрального оператора). Приводится способ оценивания погрешности решения, связанной со статистическим разбросом экспериментальных данных, при фиксированном параметре регуляризации  $\alpha$  с помощью сингулярного разложения матрицы, аппроксимирующей интегральный оператор задачи в вариационном методе Тихонова. Для оценки погрешности метода предложен эвристический алгоритм, использующий в качестве дополнительной информации об искомом решении  $p^0$  «качественно подобную» функцию. В роли «качественно подобно-

го» решения можно использовать регуляризованное решение  $p_\alpha$ , например, при заведомо больших значениях параметра регуляризации. Предлагается определять некоторое оптимальное значение параметра регуляризации  $\alpha$ , при котором суммарная погрешность решения  $\Delta(\alpha)$  минимальна. Величину  $\Delta(\alpha)$  предлагается брать в качестве оценки восстановления искомой функции распределения параметра СТВ в равномерной метрике  $\max_{1 \leq i \leq N} |p^\alpha(x_i) - p^0(x_i)| < \Delta(\alpha)$ .

**Во второй главе** излагаются методические проблемы в исследованиях протяженной тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения неупорядоченных многокомпонентных систем. В рамках одного метода – EXAFS-спектроскопии экспериментальные данные для края поглощения одного из компонентов двойного сплава недостаточны для получения трех парциальных корреляционных функций (ПКФ): для систем Fe-Al(Si) с тремя неизвестными ПКФ имеется один набор экспериментальных данных, в системе Fe-Sn – два набора вместо трех. В связи с этим рассматривается улучшенный оригинальный алгоритм, основанный на вариационном методе Тихонова и позволяющий использовать априорную дополнительную информацию об атомном окружении, полученную другими методами: рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии. Алгоритм программно реализован в рамках данной работы, тестирован в ходе модельных численных экспериментов и на реальных объектах с известными параметрами локальной атомной структуры. В результате испытаний выработана итерационная схема последовательных операций определения парциальных межатомных расстояний и парциальных координационных чисел. С применением такой процедуры возможно определение не только длин связей пар атомов в бинарных кристаллических системах, но и парциальных координационных чисел. В расчетах EXAFS-спектров использовались значения характеристической температуры Дебая, оценка которой для нанокристаллических неравновесных твердых растворов Fe-Al, Fe-Si и Fe-Sn была проведена методом мессбауэровской спектроскопии.

Предложена процедура коррекции экспериментальных данных коэффициента поглощения  $\mu(E)$ , учитывающая неоднородность образца по толщине. В процедуре используются данные, измеренные на К-крае поглощения при трех значениях температуры. Процедура апробирована в модельных численных испытаниях и на экспериментальных объектах с хорошо известной структурой. Показано, что в результате применения предложенной процедуры амплитуда EXAFS-сигнала восстанавливается. Для тестовых объектов получаемые значения парциальных координационных чисел количественно хорошо согласуются с известными для соединений стехиометрического состава.

**В третьей главе** приводится химический состав сплавов, способы приготовления образцов для исследований, используемые экспериментальные методы, оборудование и режимы исследований. Подробно описаны принципы обработки данных мессбауэровской поляриметрии.

Сплавы Fe-Al, Fe-Sn, Fe-Si были выплавлены в индукционной печи в атмосфере Ar из высокочистых компонентов с последующей гомогенизацией при

температуре 1423К в течении 6 ч. Разупорядоченное состояние в сплавах реализовывалось с помощью механоактивации в шаровой планетарной мельнице. Концентрация Si в сплавах Fe-Si составляла 14÷50 ат. %, Al в сплавах Fe-Al - 23.5÷ 60 ат.%, Sn в сплавах Fe-Sn - 3.2÷60 ат.%. Примесь C составила менее 0.03 вес.%. После измельчения все образцы тестировались на наличие WC, который присутствовал в образцах в виде механической примеси в количестве не превышающем 1-2 вес. %. Для получения упорядоченных сплавов - интерметаллидов стехиометрического состава, служивших тестовыми объектами, использовался отжиг неупорядоченных образцов соответствующих концентраций с различными схемами. Средний размер частиц образцов составил 1-6 мкм с распределением 1-20 мкм.

Упорядоченные сплавы Fe-Al получали путем электродуговой плавки в атмосфере очищенного He с последующей гомогенизацией в течение 8 часов при 1373К. В качестве исходных компонентов использовались высокочистые Fe и Al. Концентрация Al в сплавах составляла 26.5, 30.0, 32.6 и 34.1 ат.% с погрешностью  $\pm 0.3$  ат.%. Сплавы в упорядоченном состоянии получали после отжига при температурах от 673 до 973К с последующей закалкой в воду.

В качестве основных методов анализа структурного и магнитного состояний исследуемых сплавов использовались: рентгеновский дифракционный анализ, рентгеноспектральный структурный анализ на поляризованном и неполяризованном излучениях, магнитометрия, мессбауэровская спектроскопия на неполяризованном и поляризованном излучениях.

**Четвертая глава** посвящена результатам исследования атомной и локальной атомной структуры методами рентгеновской дифракции, мессбауэровской спектроскопии и рентгеноспектрального структурного анализа.

Данные рентгеноструктурных и магнитных измерений показывают, что полученные механической активацией сплавы Fe с *sp*-элементами Al, Si и Sn являются структурно- и магнитно-однофазными объектами с нанокристаллической (3-20 нм) структурой и большой степенью микроискажений (до 3 %). В сплавах Fe-Al ОЦК структура сохраняется до 70 ат.% Al. В системах Fe-Si и Fe-Sn с ростом концентрации Si(Sn) выше 40(33) ат.% происходит переход от ОЦК структуры к структурам преимущественно гексагонального типа с координационным числом атомов в ближнем координационном контакте, превышающим 8.

В частично-упорядоченных сплавах  $\text{Fe}_{100-x}\text{Al}_x$  с  $25 < x < 35$  ат.% Al специальными термообработками было стабилизировано при комнатной температуре однофазное состояние с  $D0_3$  либо  $B2$  типом сверхструктуры.

Анализ результатов исследований локальной атомной структуры частично-упорядоченных сплавов Fe-Al, выполненных с помощью эффекта Мессбауэра, показал, что во всех рассмотренных работах интерпретация параметров СТВ основывалась на предположении о наличии пространственных неоднородностей, являвшихся следствием структурной и концентрационной неоднородности сплавов. Автору неизвестны работы, в которых был бы проведен обоснованный детальный анализ локальных параметров СТВ с точки зрения локального атомного окружения атомов Fe в этих материалах. Для распределений СТМП, полученных в данной работе, прежде всего следует отметить невысокую долю

немагнитной компоненты в спектре -  $p(H=0)$ , оценка которой из  $p(H)$  согласуется со значением  $P(8_{Al})$  - вероятности окружения атома Fe 8 атомами Al, рассчитанными для распределения атомов в B2 и DO<sub>3</sub> сверхструктурах нестехиометрического состава.

Анализ имеющихся литературных данных мессбауэровской спектроскопии разупорядоченных нанокристаллических сплавов Fe-Al, Fe-Si показал, что не существует однозначной, убедительной, подтвержденной результатами нескольких экспериментальных методов, интерпретации сверхтонкой структуры мессбауэровских спектров разупорядоченных сплавов на языке локальных атомных конфигураций резонансного атома. В литературе предложены варианты интерпретации концентрационных зависимостей магнитных характеристик, в которых предполагается изменение эффективного числа атомов в ближнем координационном контакте с резонансным атомом  $^{57}\text{Fe}$  [4], формирование ближнего химического порядка [16] или существенный вклад от зернограничных областей [17] по структуре и составу отличающихся от объема зерна.

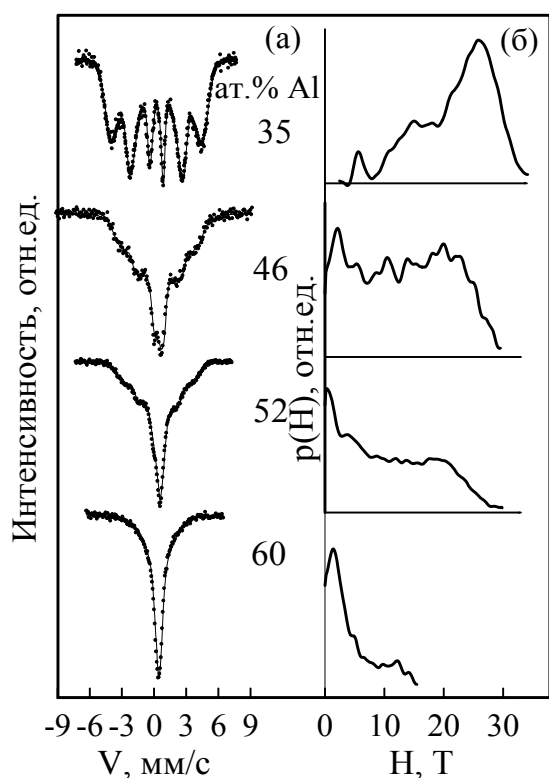


Рис.1. Мессбауэровские спектры (а) и распределения СТМП  $p(H)$  - (б) разупорядоченных нанокристаллических Fe-Al сплавов  $T=6\text{K}$  ( $\text{Fe}_{54}\text{Al}_{46}$ ,  $\text{Fe}_{48}\text{Al}_{52}$ );  $T=11\text{K}$  ( $\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35}$ ,  $\text{Fe}_{40}\text{Al}_{60}$ ).

В этой Главе представлены результаты низкотемпературных мессбауэровских исследований высококонцентрированных разупорядоченных сплавов Fe с Al, Si и Sn. Мессбауэровские спектры и распределения СТМП  $p(H)$  сплавов Fe-Al приведены на рис. 1 а, б. Подчеркивается сходство мессбауэровских спектров (по внешнему виду и по параметрам СТВ) разупорядоченных нанокристаллических сплавов и аморфных пленок одинакового состава Fe-Al и Fe-Si сплавов, что снимает вопрос о необходимости учета особого, отличного от объема зерна, структурного состояния зернограничной области. Данные мессбауэровской спектроскопии подтверждают неупорядоченное однофазное состояние измельченных образцов сплавов. Рассчитанные из функций распределения СТМП  $p(H)$  средние значения СТМП  $\bar{H}_{Fe}$  хорошо согласуются с известными ранее данными для разупорядоченных кристаллических и аморфных сплавов. В распределениях СТМП  $p(H)$  не обнаруживаются явно компоненты, которые могут быть отнесены к равновесным фазам стехиометрических составов с хорошо известными параметрами СТВ.

Для детального изучения характеристик локального атомного окружения проводилась обработка мессбауэровских спектров в дискретном представлении с числом секстетов, равным числу обнаруженных центров распределения локальных СТМП в

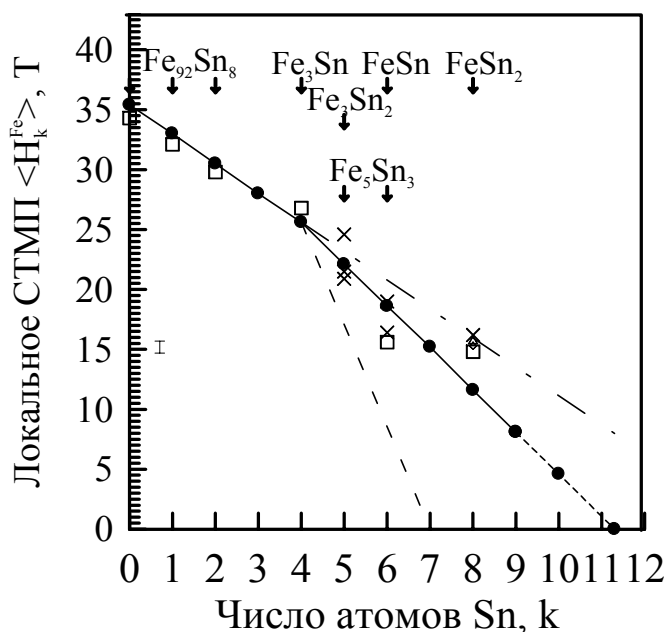


Рис. 2. Зависимости локального СТМП на ядре Fe от числа  $k$  атомов Sn в ближайшем окружении атома Fe  $\langle H_k^{Fe} \rangle$ ; • - настоящая работа,  $\square$  - [18],  $\times$  - [19].

согласуются с кривыми, вычисленным в предположении хаотического распределения атомов с координационным числом  $z=14$ . В промежуточном интервале концентраций экспериментальные  $P_k$  соответствуют значениям для разупорядоченного состояния с хаотическим набором координационных чисел  $8 < z < 14$  и со случайным распределением атомов для каждого координационного числа. Используя рассчитанные в предположении изменения эффективного координационного числа  $z=8 \div 14$  значения вероятности  $P_k$  и экспериментальные значения  $H_k$ , были вычислены средние значения СТМП в зависимости от концентрации  $sp$ -элемента. Установлено их хорошее согласие со значениями среднего СТМП, полученными в результате обработки спектров в дискретном и квазинепрерывном представлении. Проведенный анализ локальных конфигураций резонансного атома  $^{57}\text{Fe}$  позволяет утверждать, что полученные значения  $P_k$  надежны и, что в разупорядоченных сплавах с ростом концентрации  $sp$ -элемента наблюдается рост числа конфигураций резонансного атома, окруженного большим количеством атомов  $sp$ -элемента. Для сплавов Fe-Al и Fe-Si этот результат согласуется с выводами проведенных ранее исследований [4]. Для разупорядоченных сплавов системы Fe-Sn феноменологическая модель локального атомного окружения, которая количественно описывает экспериментальную концентрационную зависимость среднего СТМП на ядре  $^{57}\text{Fe}$ , рассмотрена впервые. Аналогичное предположение об изменении числа атомов Fe в ближайшем окружении атома Sn  $\bar{N}_{Fe}(x)$ , обусловленное увеличением эффективного числа атомов  $z$  в ближайшем координационном контакте атома Sn, позволило на качественном уровне описать концентрационное поведение СТМП на ядре  $^{119}\text{Sn}$   $\bar{H}_{Sn}$  (рис. 3).

функциях  $p(H)$ . Рассчитывались средние по концентрации локальные СТМП  $H_k$ , соответствующие атомам Fe с определенным числом атомов  $sp$ -элемента в ближайшем окружении. Величины  $H_k$  вместе с известными ранее данными по разупорядоченным кристаллическим и упорядоченным сплавам системы Fe-Sn приведены на рис. 2. Вместе с тем, обнаружено, что значения вероятностей локальных атомных конфигураций  $P_k$  согласуются с кривыми, рассчитанными в предположении хаотического распределения атомов с координационным числом  $z=8$ , в области концентраций: Fe-Al  $< 25$  ат. % Al, Fe-Si:  $< 14$  ат. % Si, Fe-Sn:  $< 15-20$  ат. % Sn. При больших концентрациях:  $x_{Al} > 55$  ат. %,  $x_{Si} > 33$  ат. % и  $x_{Sn} > 32$  ат. %  $P_k$



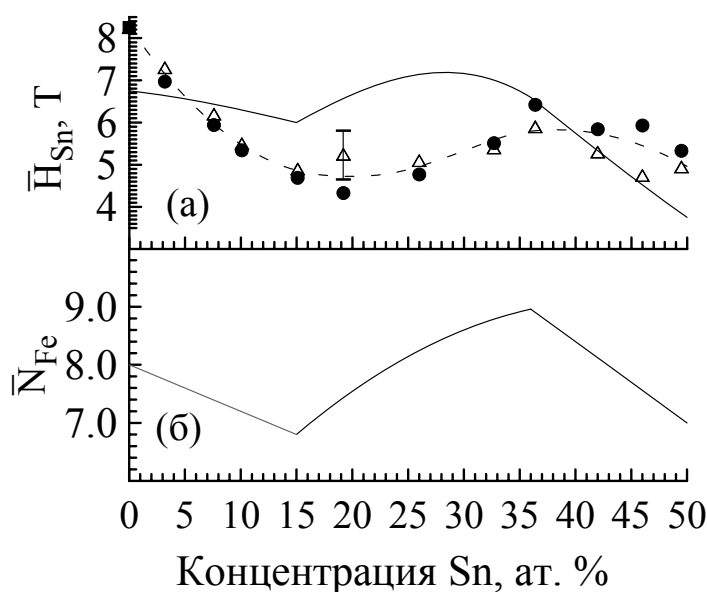


Рис.3. Среднее СТМП на ядре  $^{119}\text{Sn}$   $\bar{H}_{\text{Sn}}$  в разупорядоченных кристаллических и аморфных сплавах Fe-Sn:  $\Delta$  -77K;  $\bullet$  -14K - (а), сплошная линия: - расчет  $\bar{H}_{\text{Sn}}$  для  $z=8\div 14$ , пунктирная - аппроксимация полиномами; (б) - среднее число атомов Fe в окружении атомов Sn.

В данной работе была выполнена обработка мёссбауэровских спектров в предположении формирования ближнего химического порядка, учитывающая параметры порядка по Каули  $\alpha$  в I координационной сфере. Обнаружено, что качество обработки мессбауэровских спектров в модельном предположении о ближнем химическом порядке в ближайшем окружении нельзя признать удовлетворительным. Полученные значения параметров порядка значительно превышают предельные для данной концентрации *sp*-элемента значения при упорядочении по DO<sub>3</sub>-или B2-типу. Данные магнитометрических исследований не дают оснований для объяснения этого результата существованием концентрационных микронеоднородностей в образце. Таким образом, исследо-

вания локальной атомной структуры методом мёссбауэровской спектроскопии привели к заключению, что с увеличением содержания *sp*-элемента в неупорядоченных нанокристаллических сплавах Fe-Al, Fe-Si и Fe-Sn происходит изменение локального атомного окружения резонансного атома(-ов), характеризующееся увеличением числа атомов *sp*-элемента в ближнем координационном контакте и эффективного координационного числа ближайшего окружения. Модель, в которой число атомов ближайшего окружения возрастает от 8 до 14, позволяет воспроизвести концентрационные зависимости средних значений СТМП и магнитного момента на атоме Fe при хорошем количественном описании мёссбауэровских спектров. С другой стороны, получить согласие с экспериментальными средними значениями магнитных характеристик удастся и в рамках модели, учитывающей ближний химический порядок [16]. И, хотя качество обработки мёссбауэровских спектров в предположении ближнего порядка в одной I координационной сфере признано неудовлетворительным, не исключено, что включение последующих координационных сфер позволит добиться хорошего количественного описания спектров. Физическая интерпретация структуры, характеризующейся набором координационных чисел, в топологически упорядоченных (кристаллических) системах, какими являются исследуемые сплавы, вызывает серьезные затруднения. Это мотивировало проведение исследований прямым структурным методом, позволяющим определять параметры локальной атомной структуры, каким является EXAFS-спектроскопия.

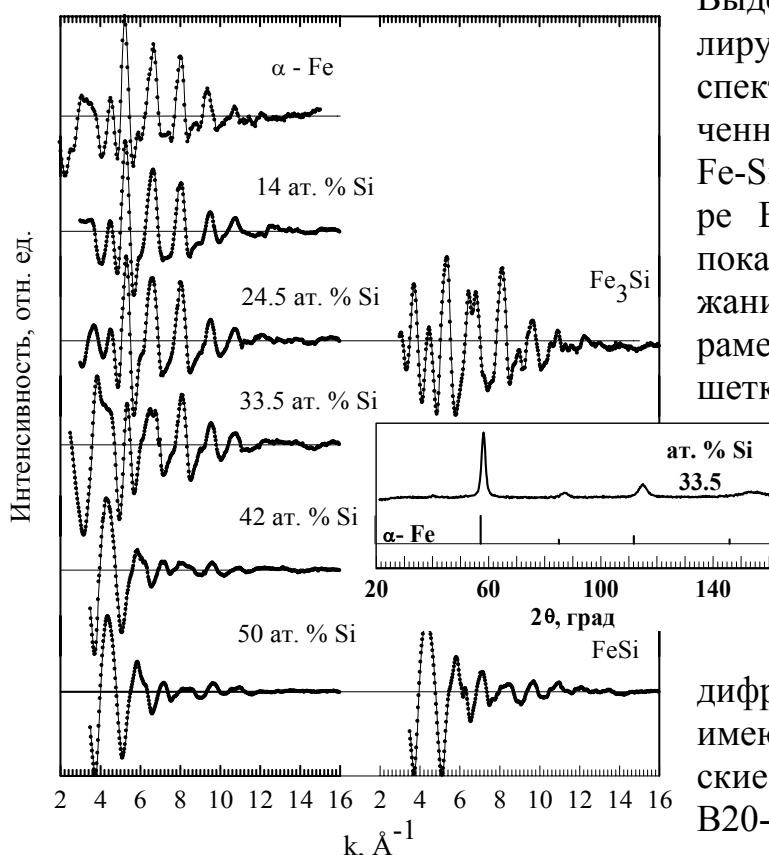


Рис.4. Нормированные осциллирующие части рентгеновских спектров поглощения К-края Fe разупорядоченных кристаллических сплавов Fe - Si, а также интерметаллидов  $\text{Fe}_3\text{Si}$ ,  $\text{FeSi}$  и  $\alpha\text{-Fe}$ . На вставке – фрагмент дифрактограммы сплава  $\text{Fe}_{66.5}\text{Si}_{33.5}$ .

Выделенные нормированные осциллирующие части  $\chi(k)$  рентгеновских спектров поглощения разупорядоченных сплавов и интерметаллидов Fe-Si приведены на рис.4. На примере EXAFS-спектров этой системы показано, что при невысоком содержании Si (14 ат.%) структурные параметры, характерные для ОЦК решетки, сохраняются как на уровне локального окружения, так и на макроскопическом уровне. Вид  $\chi(k)$  сплава  $\text{Fe}_{66.5}\text{Si}_{33.5}$  имеет характерные признаки сплавов с большей концентрацией Si. Однако согласно дифракционным данным эти сплавы имеют разные кристаллографические структуры: A2 - 33.5 ат. % Si, B20- 42, 50 ат.%.

Анализ полученных значений параметров парных корреляционных функций (ПКФ) показывает, что радиусы I координационной сферы для пары Fe-Fe с увеличением концентрации *sp*-элемента в сплавах возрастают по сравнению с данными рентгеновской дифракции,

а радиусы II координационной сферы для пары Fe-*sp*-элемент (в системах Fe-Al, Fe-Si) существенно уменьшаются. ПКФ, построенные в приближении гармонических колебаний атомов, приведены на рис. 5. Видно, что изменение радиуса II сферы для пары Fe - *sp*-элемент приводит к перекрыванию пиков двух первых сфер, производя эффект их структурного "слияния". Эти изменения превышают погрешность в определении параметров ПКФ и имеют характер тенденции. Тенденция к изменению радиуса II координационной сферы в сторону меньших значений с увеличением содержания *sp*-элемента согласуется с характерными для этой пары расстояниями в соответствующих равновесных интерметаллидах:  $\text{FeSi}$  со структурой B20,  $\text{FeAl}$  – со структурой B2. Эти различия, вместе с парциальными координационными числами, отражают присутствие локальных микроискажений. Другой особенностью полученных параметров ПКФ является существенное уширение пиков, обусловленное в равной степени и динамическими флуктуациями межатомного расстояния, и статическим (позиционным) беспорядком, производимым деформацией при измельчении. Данные температурных мессбауэровских измерений по характеристической температуре Дебая и рентгеновской дифракции по уровню микроискажений позволи-

ли оценить вес «статического» вклада в суммарное среднеквадратичное отклонение межатомного расстояния, который составил около 50%. В сплавах Fe-Sn незначительные изменения межатомных расстояний для пар Fe-Fe и Fe-Sn в I и II координационных сферах наблюдались только для сплава с 50 ат. % Sn.

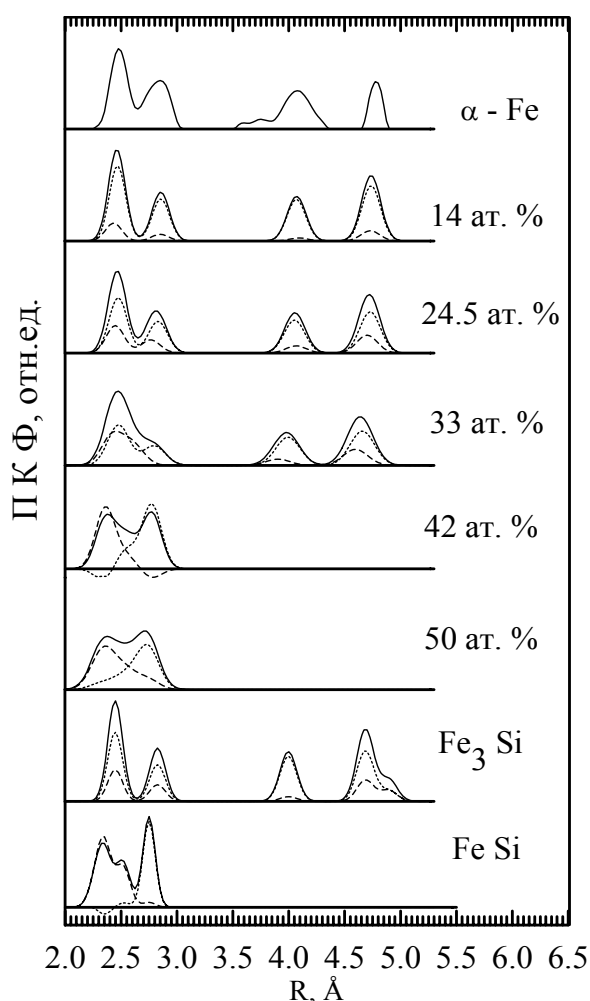


Рис. 5. ПКФ Fe - Fe (точки), Fe - Si (пунктир) и суммарная ПКФ (сплошная линия) неупорядоченных сплавов Fe-Si; для сравнения приведено решение обратной задачи для  $\alpha$ -Fe.

содержащих 15÷32 ат.% Si, Sn и 25÷50 ат.% Al, наблюдаются локальные искажения структуры, как топологического, так и химического типа, усиливающиеся с ростом концентрации *sp*-элемента. Они имеют характер тенденции и выражаются в стремлении значений параметров локального атомного окружения к таковым в стабильных равновесных интерметаллидах соответствующего концентрационного диапазона: B20 в Fe-Si, B8<sub>2</sub> и B35 в Fe-Sn, B2 в Fe-Al системах. В этом смысле можно говорить о формировании на уровне локального атомного окружения в рамках ОЦК твердого раствора структуры другого типа, являющейся термодинамически более выгодной для данной концентрации *sp*-элемента в сплавах.

Анализ парциальных координационных чисел свидетельствует о наличии выраженного ближнего химического порядка, а не случайного распределения атомов в сплавах всех систем: на языке параметров ближнего порядка по Каули полученные значения соответствуют отрицательным значениям для I координационной сферы, и положительным – для II сферы. При повышении содержания *sp*-элемента абсолютные значения параметров ближнего порядка увеличиваются. Обнаружено, что в интервалах 25÷55 ат.% Al, 15÷33 ат. % Si и 14÷32 ат.% Sn парциальное координационное число  $N_{Fe-M}^I$  в I сфере превышает таковое для хаотического распределения атомов, но сумма координационных чисел по двум ближайшим координационным сферам  $N_{Fe-M}^I + N_{Fe-M}^{II}$  более близка к значениям для хаотического распределения атомов (рис. 6).

По результатам исследований локальной атомной структуры с помощью мессбауэровской и EXAFS-спектроскопии сделан следующий вывод. В сплавах с концентрацией *sp*-элемента менее 25 ат.% Al и 15 ат. % Si(Sn) распределение атомов по узлам решетки соответствует случайному. В ОЦК решетке сплавов, со-

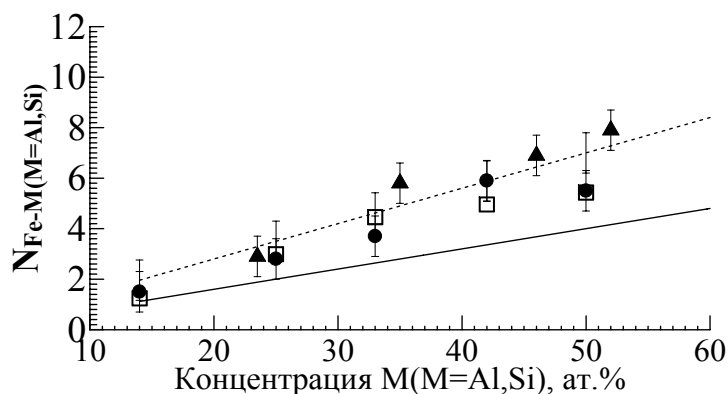


Рис.6. Сумма парциальных координационных чисел  $N_{Fe-M}^I + N_{Fe-M}^{II}$  - ● (Si), ▲ (Al) по данным EXAFS-эксперимента; □ - среднее число атомов Si в окружении Fe по данным мессбауэровской спектроскопии в сравнении с числом атомов *sp*-элемента в первых двух координационных сферах при хаотическом распределении атомов в I (—) и в I и II (-----) координационных сферах.

Результаты EXAFS-спектроскопии явно показали, что с точки зрения физической интерпретации, концентрационное поведение магнитных и мессбауэровских характеристик более корректно описывать в терминах ближнего химического порядка, как минимум, по двум ближайшим координационным сферам. Однако, каждый из подходов при вычислении вероятностей локальных атомных конфигураций: учет ближнего химического порядка или изменение эффективного координационного числа  $z = 8 \div 14$ , дает для определенной концентрации сплава близкое число атомов *sp*-элемента в ближайшем окружении атома Fe (рис.6). Суммарное парциальное координаци-

онное число первых двух координационных сфер  $N_{Fe-M}^I + N_{Fe-M}^{II}$ , полученное из EXAFS-исследований, в пределах погрешности согласуется со средним числом атомов *sp*-элемента в ближайшем окружении резонансного атома, рассчитанном в предположении изменения эффективного числа атомов в ближнем координационном контакте с ростом содержания *sp*-элемента в сплаве. При этом второй способ удобен для вычисления вероятностей локальных атомных конфигураций в анализе локальных и средних мессбауэровских и магнитных характеристик. Если учесть, что корректное представление мессбауэровских спектров при обработке с учетом ближнего химического порядка в двух координационных сферах требует учета изотропных и анизотропных вкладов в СТМП на ядре резонансного атома, то расшифровка и анализ мессбауэровских спектров неупорядоченных высококонцентрированных сплавов с большим количеством неэквивалентных конфигураций становится практически нереализуемым.

При концентрации Si(Sn) выше 32-33 ат. % в системах Fe-Si(Sn) формируются структуры - B20 (Fe-Si), B8<sub>2</sub> и B35 (Fe-Sn) с большим координационным числом  $\sim 14$ , с большим числом атомов *sp*-элемента в ближайшем окружении атома Fe и с другим, относительно предшествующей ОЦК структуры, положением I координационной сферы. В сплавах Fe-Al реализуется сильный ближний порядок с преобладающим количеством конфигураций, характерных для соединения FeAl. Средние значения магнитных и мессбауэровских характеристик могут быть представлены в рамках модели хаотического распределения атомов с координационным числом ближайшего окружения  $z = 14$ .

В пятой главе диссертации представлены анализ данных магнитных и мессбауэровских измерений разупорядоченных и частично-упорядоченных сплавов с использованием неполяризованного и поляризованного излучений, анализ данных магнитного кругового дихроизма в рентгеновских спектрах поглощения разупорядоченных сплавов.

Полевое и температурное поведение магнитных характеристик Fe-Si и Fe-Al, Fe-Sn сплавов с концентрацией *sp*-элемента, менее 40 ат.% Al, 45 ат.% Sn и 50% Si типичны для разупорядоченных ферромагнетиков. При концентрации

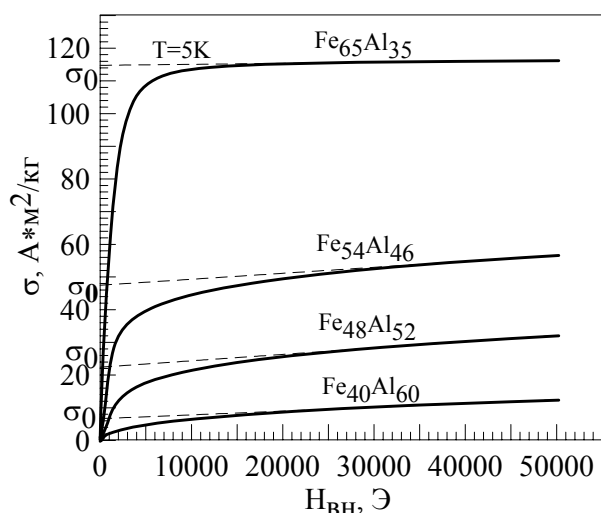
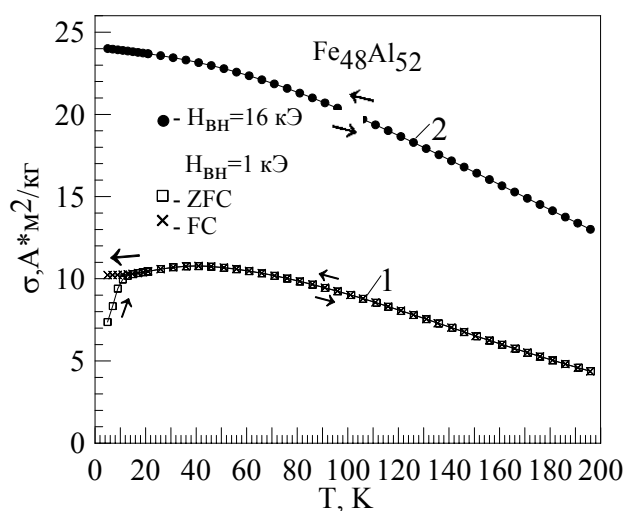
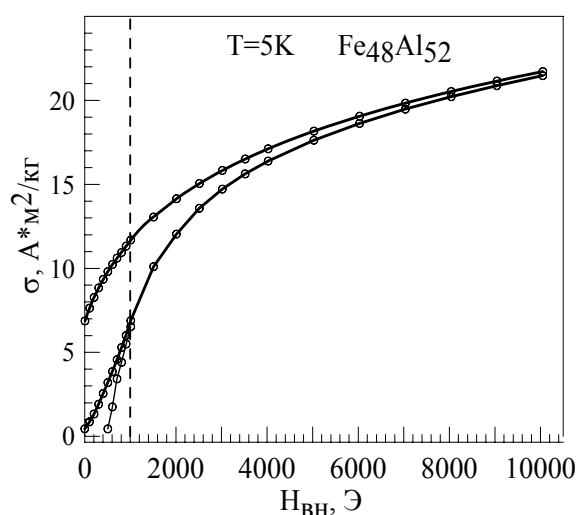


Рис.7. Кривые намагничивания  $\sigma(H)$  разупорядоченных сплавов Fe-Al.

*sp*-элемента, превышающей 40 ат.% Al и 45 ат.% Sn, магнитные характеристики этих сплавов проявляют следующие особенности. Техническое насыщение кривых намагничивания не достигается в полях до 50 кЭ (рис. 7). Петли магнитного гистерезиса независимо от магнитной предыстории образца симметричны, а восходящая и нисходящая ветви смыкаются при сравнительно высоком значении внешнего магнитного поля  $H_{BH} \approx 8$  кЭ. На термомагнитных кривых с охлаждением в поле (FC) и без поля (ZFC) (рис.8 а) обнаружено, что значение намагниченности  $\sigma$  в поле  $H_{BH}=1$  кЭ на FC кривой (рис.8 а) при  $T=5$ К очень близко к  $\sigma$  на нисходящей ветви петли гистерезиса (рис.8 б). Аналогично,  $\sigma$  на ZFC кривой (рис.8 а) соответствует значению  $\sigma$  при  $H_{BH}=1$  кЭ на кривой намагничивания и восходящей ветви петли гистерезиса (рис. 8 б). При измерении FC и ZFC циклов во



(а)



(б)

Рис.8. ZFC и FC температурные зависимости намагниченности сплава  $Fe_{48}Al_{52}$  во внешнем магнитном поле  $H_{BH}=1$  кЭ (кривая 1) и  $H_{BH}=16$  кЭ (кривая 2) –(а). Часть петли гистерезиса сплава  $Fe_{48}Al_{52}$  –(б).

внешнем магнитном поле, превышающем  $H_{BH} \approx 8$  кЭ, температурный гистерезис не обнаруживается, как это показано для сплава  $Fe_{48}Al_{52}$  во внешнем магнитном поле  $H_{BH}=16$  кЭ (рис.8 а, кривая 2). Проведенное сопоставление приводит к выводу, что истинной причиной наблюдаемого в малом внешнем поле температурного гистерезиса является магнитный гистерезис, то есть, особенности доменной структуры, а не состояние спинового стекла.

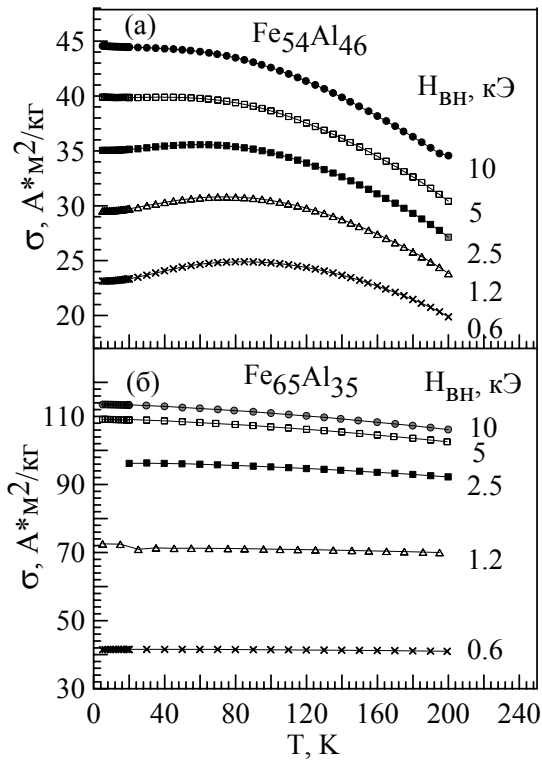


Рис.9. Температурная зависимость намагниченности сплавов: а -  $Fe_{54}Al_{46}$ , б-  $Fe_{65}Al_{35}$  при различных значениях внешнего магнитного поля.

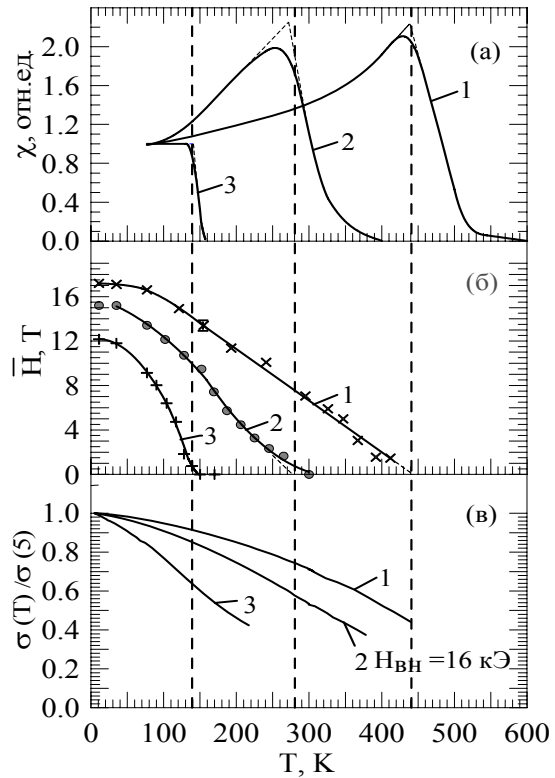


Рис.10. Зависимость динамической магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  – (а); среднего  $^{57}Fe$  СТМП  $\bar{H}$  – (б); приведенной намагниченности  $\sigma(T)/\sigma(5)$  – (в). 1-  $Fe_{54}Sn_{46}$ , 2 -  $Fe_{45}Sn_{55}$ , 3 -  $Fe_{38}Sn_{62}$ .

На температурной зависимости намагниченности сплава с 46 ат.% Al четко выявляется максимум (рис.9), исчезающий в большом внешнем магнитном поле. Для разупорядоченного  $Fe_{65}Al_{35}$  сплава на зависимостях  $\sigma(T)$  максимум не наблюдается во всем интервале значений приложенного поля. Температурные зависимости магнитной восприимчивости и среднего СТМП на ядре  $^{57}Fe$ , приведенные для сплавов Fe-Sn (рис.10) предсказывают согласующиеся между собой значения температуры магнитного упорядочения. В то же время, температурное поведение намагниченности и среднего СТМП на ядре  $^{57}Fe$  несогласованно: при  $77 < T < 300$  K в отсутствии сверхтонкого магнитного расщепления в мессбауэровских спектрах наблюдаются высокие значения намагниченности. Температурные зависимости приведенного СТМП  $\bar{H}(T)/\bar{H}(0)$  для всех исследуемых сплавов, за исключением ферромагнитного  $Fe_{65}Al_{35}$ , не воспроизводят форму Бриллюэновской кривой, характерной для магнитных материалов с ферро- и

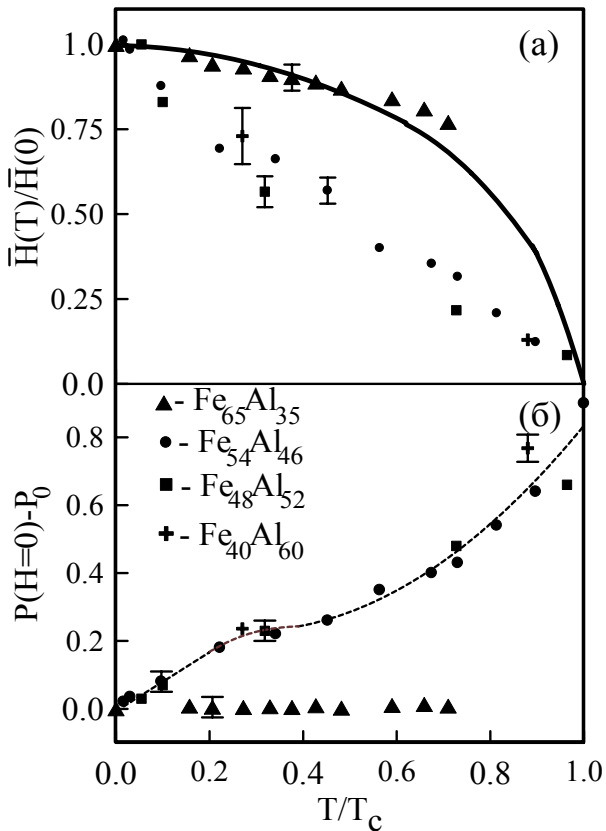


Рис.11. Зависимость приведенного СТМП  $\bar{H}(T)/\bar{H}(0)$  - (а) и приведенной доли немагнитной компоненты  $p(H=0)$  – (б) МС сплавов Fe-Al от приведенной температуры  $T/T_C$ .

антиферромагнитным упорядочением, располагаясь значительно ниже в диапазоне  $0.1 < T/T_C < 1$  (рис.11 а). Наблюдаемое поведение  $\bar{H}(T)/\bar{H}(0)$  связано, прежде всего с ростом немагнитной компоненты  $p(H=0)$  (рис.11 б), существенное увеличение которой начинается при температурах значительно ниже температуры магнитного упорядочения  $T_C$ :  $(0.1 \div 0.3)T_C$ . В отличие от систем Fe-Sn и Fe-Al, для сплавов Fe-Si наблюдается удовлетворительное согласие зависимости  $\bar{H}(T)/\bar{H}(0)$  для разупорядоченных кристаллических сплавов и упорядоченного по  $DO_3$ -типу соединения  $Fe_3Si$ . При этом, существенное возрастание интенсивности немагнитной компоненты в спектре  $p(H=0)$  наблюдается, как и в традиционных ферромагнитных материалах, при температуре близкой к  $T_C$ :  $T \geq 0.7T_C$ . Принимая во внимание весь комплекс экспериментальных наблюдений, магнитная структура исследуемых материалов в низкотемпературной области (при  $T < 20$  К) не может быть отнесена к классам ферромагнитного или спин-стекольного упорядочения.

Предложенные для этих систем феноменологические модели локальных магнитных моментов [4,6] предполагают зависимость величины локального магнитного момента на атоме Fe от параметров локального атомного окружения: от количества и сортности атомов в ближнем координационном контакте. В то же время, очевидно, что эти модельные представления не объясняют наблюдаемую динамику магнитных характеристик и различие в средних значениях СТМП на ядре Fe и среднего магнитного момента на атоме Fe в высококонцентрированных сплавах систем Fe-Al и Fe-Sn. Поиск решения этой проблемы возможен среди моделей локальных магнитных моментов, в которых не только величина, но и ориентация магнитного момента на атоме Fe зависит от характеристик ближайшего окружения, тем более что появление в сплавах Fe с *sp*-элементами локальных магнитных моментов, ориентированных противоположно намагниченности сплава, имеет аргументированное теоретическое обоснование [9]. Это предположение явилось мотивацией мессбауэровских исследований с использованием монохроматического излучения с круговой поляризацией.

Мессбауэровская спектроскопия на поляризованном излучении характеризуется чувствительностью к направлению СТМП на ядре резонансного ато-



ма. На разупорядоченном образце сплава  $\text{Fe}_{48}\text{Al}_{52}$  были выполнены три типа экспериментов при заданной температуре и внешнем магнитном поле: на неполяризованном излучении и с использованием поляризованного по кругу излучения противоположной спиральности. Анализ полученных данных показал неоднородность распределения СТМП на ядре  $^{57}\text{Fe}$  и существование в интервале СТМП от 0 до 5Т ненулевой положительной вероятности усредненной компоненты СТМП  $H$  в направлении распространения  $\gamma$ -квантов ( $\gamma \parallel H_{\text{вн}}$ ). При условии пропорциональности локального СТМП на ядре  $^{57}\text{Fe}$  локальному магнитному моменту на атоме Fe это означает, что часть локальных магнитных моментов атома Fe, соответствующих малым (до 5Т) локальным СТМП, ориентированы противоположно суммарной намагниченности сплава.

Исследования сигнала магнитного дихроизма рентгеновских лучей в спектрах поглощения (XMCD) на К-крае Fe в разупорядоченных сплавах Fe-Al и Fe-Sn показали, что с увеличением концентрации  $sp$ -элемента изменяются амплитуда, профиль и асимптотика сигнала. Для ферромагнетиков  $\text{Fe}_3\text{Si}$ ,  $\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35}$  и  $\text{Fe}_{67}\text{Sn}_{33}$  основной пик сигнала расположен в отрицательной полуплоскости, для сплавов, содержащих более 40 ат.%  $sp$ -элемента, большая часть спектра и асимптотика положительны. Расчеты показали, что XMCD-профиль и его усредненное значение для атомов Fe, имеющих магнитный момент противоположный направлению намагниченности, располагается преимущественно в положительной полуплоскости. В этом контексте экспериментально наблюдаемое перемещение преимущественного положения XMCD-сигнала из отрицательной полуплоскости (для ферромагнитного состояния) в положительную (для сплавов с содержанием  $sp$ -элемента более 40 ат.%) полуплоскость не противоречит гипотезе о существовании локальных магнитных моментов с направлением противоположным намагниченности сплава. На примере сплава  $\text{Fe}_3\text{Si}$  была продемонстрирована возможность использования процедуры усреднения по парциальным XMCD-сигналам от атомов Fe в различных магнитно-неэквивалентных конфигурациях для описания экспериментальных спектров.

Анализ результатов магнитометрических исследований частично-упорядоченных сплавов Fe-Al показал, что только для концентраций  $sp$ -элемента  $x < 26.5$  ат.% температурное и полевое поведение магнитных характеристик соответствует феноменологическим признакам ферромагнитного состояния. Для остальных сплавов рассматриваемой серии намагниченность не достигает насыщения в полях до 50 кЭ. Петли магнитного гистерезиса являются несмещенными, симметричными. Отмечалось резкое увеличение

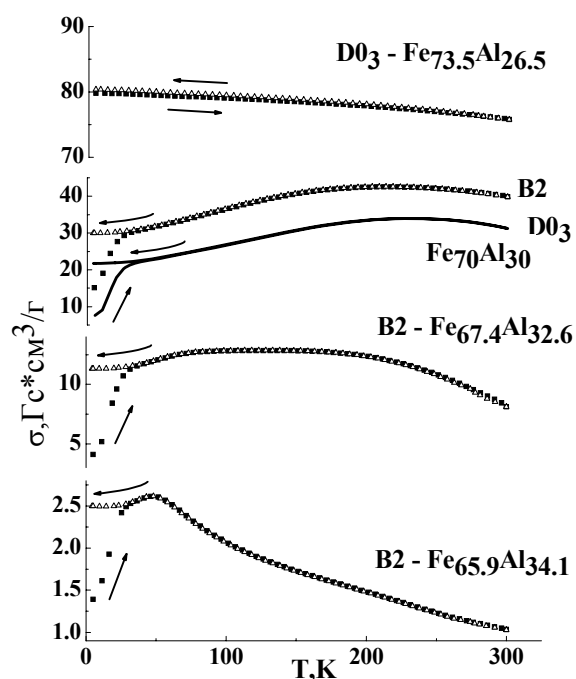


Рис.12. ZFC и FC кривые упорядоченных сплавов Fe-Al.  $H_{\text{вн}} = 1\text{кЭ}$ .



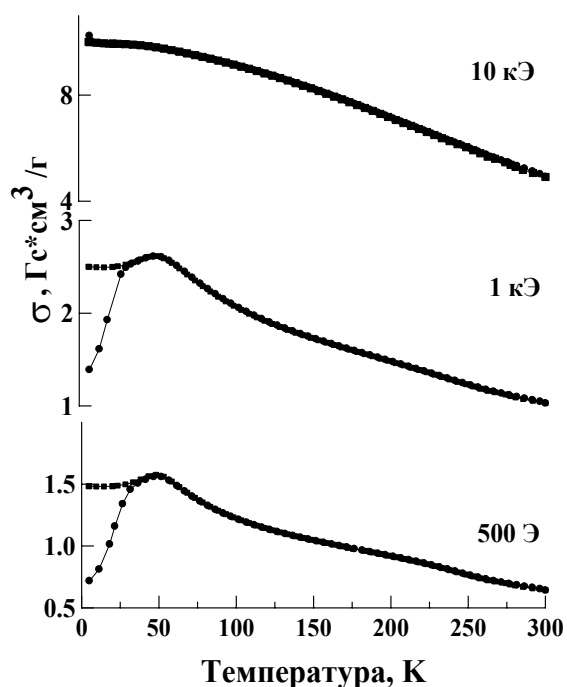


Рис.13. ZFC и FC температурные зависимости намагниченности  $\sigma(T)$  упорядоченного сплава  $\text{Fe}_{65.9}\text{Al}_{34.1}$  во внешних магнитных полях.

коэрцитивной силы  $H_C$  для образцов с концентрацией Al  $x > 26.5$  ат. %. Как и в разупорядоченных высококонцентрированных сплавах Fe-Al, восходящая и нисходящая ветви гистерезисного цикла смыкаются при высоких значениях внешнего магнитного поля  $\approx 8 \div 10$  кЭ. На приведенных ZFC и FC кривых в  $H_{\text{вн}} = 1$  кЭ (рис. 12) для всех образцов, кроме  $\text{Fe}_{73.5}\text{Al}_{26.5}$ , наблюдается выраженный термомангнитный гистерезис при  $T \leq 40$  К и максимумы при  $T \approx 50-250$  К. Так же как и в разупорядоченных высококонцентрированных сплавах Fe-Al, сопоставление значений намагниченности на ZFC и FC кривых и в магнитных гистерезисных циклах при соответствующих внешнем магнитном поле и температуре свидетельствует о том, что истинной причиной наблюдаемого гистерезиса является влияние доменной структуры. Намагниченность является немонотонной функцией температуры, с одним или более максимумами, положение которых зависит от концентрации ср-элемента и приложенного внешнего магнитного поля (рис. 13). Температурные зависимости среднего СТМП для сплавов с концентрацией Al  $\geq 30$  ат.% не описываются функцией Бриллюэна, а имеют вид «ступени»: показывают резкое падение в температурном интервале до  $80 \div 120$  К. В образце сплава  $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ , независимо от типа упорядочения,  $H(T)$  при  $T > 120$  К увеличивается, достигая максимума при 220-230 К (рис. 14). При наложении внешнего магнитного поля  $H_{\text{вн}}$  в мессбауэровских спектрах сплавов появляются компоненты с магнитным расщеплением, значительно превышающим значение  $H_{\text{вн}}$ , что при-

температурные зависимости среднего СТМП для сплавов с концентрацией Al  $\geq 30$  ат.% не описываются функцией Бриллюэна, а имеют вид «ступени»: показывают резкое падение в температурном интервале до  $80 \div 120$  К. В образце сплава  $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ , независимо от типа упорядочения,  $H(T)$  при  $T > 120$  К увеличивается, достигая максимума при 220-230 К (рис. 14). При наложении внешнего магнитного поля  $H_{\text{вн}}$  в мессбауэровских спектрах сплавов появляются компоненты с магнитным расщеплением, значительно превышающим значение  $H_{\text{вн}}$ , что при-

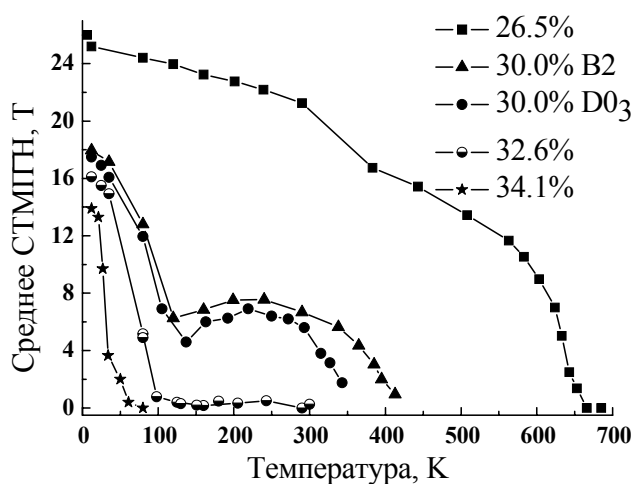


Рис.14. Температурная зависимость среднего СТМП  $\bar{H}$  в упорядоченных сплавах Fe-Al.

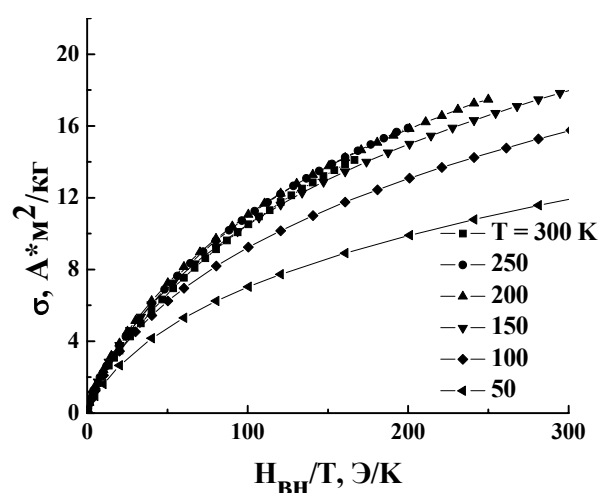


Рис.15. Намагниченность сплава  $\text{Fe}_{65.9}\text{Al}_{34.1}$  в единицах  $\sigma/T$ .

водит к существенному росту среднего СТМП, значения которого также превосходят  $H_{\text{вн}}$ . Таким образом, температурная и полевая динамика параметров мессбауэровских спектров свидетельствует о присутствии релаксационных явлений в СТВ. Зависимости намагниченности  $\sigma$  в единицах  $H/T$  при  $T > 150$  К и  $T > 200$  К для  $\text{Fe}_{65.9}\text{Al}_{34.1}$  и  $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$  сплавов совпадают между собой, что является характерным признаком суперпарамагнетизма (рис. 15).

По комплексу феноменологических признаков магнитную структуру частично-упорядоченных сплавов  $\text{Fe}_{100-x}\text{Al}_x$  с концентрацией Al выше 26.5 ат.% в низкотемпературной области ( $T < 20$  К) невозможно классифицировать как ферромагнетик, спиновое стекло либо кластерное спиновое стекло. Температурное поведение магнитных характеристик свидетельствует о существовании в исследуемых сплавах неоднородностей нанометрового размера, механизм появления которых при отсутствии концентрационных неоднородностей, сегрегаций в исследуемых сплавах с размером области когерентного рассеяния, составляющим несколько микрометров, рассматривается в следующей Главе.

**В шестой главе** на основе комплекса данных структурных, магнитометрических и мессбауэровских исследований предлагается модель магнитной структуры разупорядоченных Fe-M ( $M = \text{Al}, \text{Si}, \text{Sn}$ ) и частично-упорядоченных сплавов Fe-Al в области низких температур и рассматривается ее температурное поведение.

Феноменологические модели локальных магнитных моментов в разупорядоченных сплавах Fe-M ( $M = \text{Al}, \text{Si}, \text{Sn}$ ) [4,20] (рис. 16) были построены с использованием данных о локальных магнитных моментах в интерметаллидах и локальных СТМП на ядре  $^{57}\text{Fe}$  в разупорядоченных сплавах. Особенностью этих моделей является наличие линейно изменяющегося участка: от 2 до 7 в Fe-Si, от 3 до 8 в Fe-Al от 4 до 11 в Fe-Sn сплавах. Для каждой системы сплавов модель отличается некоторым критическим числом атомов  $sp$ -элемента  $k_{\text{кр}}$  в ближайшем окружении атома Fe, при котором момент на атоме становится равным 0  $m_k^{\text{Fe}} = 0$ . Принимая во внимание результаты теоретических [9] и экспериментальных мессбауэровских исследований с использованием поляризованного излучения, анализируется поведение среднего магнитного момента  $\bar{m}_{\text{Fe}}$  на атоме Fe в сплаве для вариантов упорядочения локальных магнитных моментов: ферромагнитного и неферромагнитного, предполагающего существование магнитных моментов, ориентированных

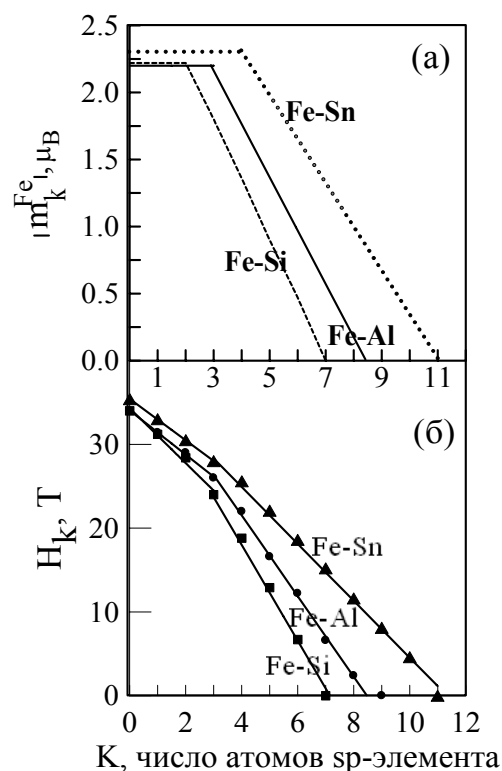


Рис. 16. Модель локальных магнитных моментов на атоме Fe  $m_k^{\text{Fe}}$ -(а) и локальное СТМП  $H_k$ -(б) в зависимости от числа атомов  $sp$ -элемента в ближнем координационном контакте в разупорядоченных сплавах Fe-Al, Fe-Si и Fe Sn.

противоположно намагниченности сплава. Обнаружено, что значения среднего магнитного момента на атоме Fe, рассчитанные для ферромагнитного упорядочения локальных магнитных моментов  $\overline{m}_{Fe}(F)$ , превышают значения магнитного момента  $\overline{m}_{Fe}^{mu}$ , оцененного по данным магнитных измерений при концентрации Al, Sn  $x > 40$  ат. %. Для сплавов Fe-Si можно говорить о количественном согласии значений  $\overline{m}_{Fe}(F)$  и  $\overline{m}_{Fe}^{mu}$ , что позволяет отнести эти сплавы к ферромагнитным материалам. Для сплавов  $Fe_{100-x}Al_x$  с  $x > 40$  ат. % Al количественное согласие с экспериментальными данными магнитных измерений  $\overline{m}_{Fe}^{mu}$  достигается при условии, что магнитный момент атома Fe, имеющего 7 и более атомов Al в своем ближайшем окружении, ориентирован противоположно направлению суммарной намагниченности сплава. Мессбауэровские измерения сплава  $Fe_{54}Al_{46}$  в приложенном магнитном поле, представленные на рис. 17, можно рассматривать как одно из экспериментальных подтверждений полученного результата. Распределение  $p(H)$  в области III 8.0 -  $H_{max}$  Т при наложении внешнего поля перемещается в сторону меньших значений шкалы СТМП, в то же время в интервале II 2.0 - 8.0 Т  $p(H)$ , напротив, уширена, имеет большие значения по сравнению с  $p(H)$ , рассчитанной из МС без внешнего поля. Интервал II СТМП в использованной выше модели локальных магнитных моментов,

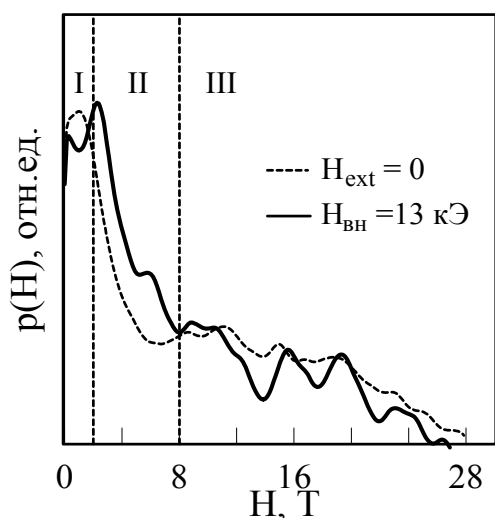


Рис. 17. Распределение СТМП в МС разупорядоченного сплава  $Fe_{54}Al_{46}$ , при  $T=80K$  в  $H_{вн}=13$  кЭ ( $H_{вн} \perp \gamma$ ) и без внешнего поля.

соответствует атомам Fe, имеющим 7 и более атомов Al в ближайшем окружении ( $k \geq 7$ ). Аналогичные вычисления для сплавов Fe-Sn, привели к выводу, что наилучшее согласие достигается для варианта, в котором противоположную ориентацию имеют магнитные моменты атомов Fe в локальной конфигурации с 9 и более атомами Sn ( $k \geq 9$ ). Таким образом, формируется магнитная структура, состоящая из хаотически размещенных в решетке и противоположно ориентированных локальных магнитных моментов Fe, величина и направление которых определяется локальным окружением этого атома. Фактически, картина распределения магнитных моментов не соответствует идеальному спиновому стеклу или микромагнетику, а подобна Маттисовскому магнетику или спиновому стеклу Маттиса (ССМ) [21]. Фундаментальное отличие модели магнетика Маттисовского типа от изинговской или какой-либо другой модели спинового стекла, предполагающей случайный характер конкурирующих обменных взаимодействий, заключается в отсутствии в ней фрустрации.

Расчеты XMCD-сигнала для высококонцентрированных сплавов Fe-Al, Fe-Sn, выполненные в рамках модели Маттисовского магнетика, на качественном уровне также показали согласие с изменениями, наблюдаемыми экспериментально при увеличении концентрации металлоида.

Используя значения  $k^-$  и  $k_{кр}$  ( $k^- = 7$  и  $k_{кр} = 9$  для Fe-Al и  $k^- = 9$  и  $k_{кр} = 11$  для Fe-Sn систем) предложена модель магнитной структуры в области низких температур ( $T < 20\text{K}$ ) исследуемых сплавов для различных концентраций  $sp$ -элемента. В интервале от 0 до 35 ат. % Al разупорядоченные сплавы Fe-Al и Fe-Sn характеризуются ферромагнитным упорядочением магнитных моментов. Нескомпенсированное стекло Маттиса (НССМ) с ненулевым суммарным магнитным моментом  $\bar{m}_{Fe} \neq 0$  формируется при  $x > 35$  ат. % и немагнитные атомы Fe появляются в НССМ при  $x > 40$  ат. % Al, Sn. ССМ (с  $\bar{m}_{Fe} = 0$ ) реализуется при  $x > 62$  ат. % Al и  $x > 72$  ат. % Sn. При этих концентрациях  $sp$ -элемента доля немагнитных атомов Fe значительна и составляет  $0.4 \div 0.6$ . Переход в парамагнитное состояние происходит при  $x = 80$  ат. % Al, Sn. Концентрационная фазовая диаграмма, построенная для разупорядоченных сплавов Fe-Si, показала, что количество немагнитных атомов Fe в матрице ферромагнитно-упорядоченных моментов становится существенным ( $\approx 20\%$ ) уже при концентрации Si в сплаве 35 ат. %.

Согласно выводам теоретического исследования [22] на термодинамические свойства магнитной системы с хаотически распределенной по узлам решетки немагнитной примесью, когда концентрация примеси близка к критической, начинают оказывать существенное влияние спиновые возбуждения Стонеровского типа. Возбуждения этого типа особенно значительны для магнитных моментов атомов, окруженных большим числом атомов немагнитной примеси, и проявляются при температурах почти на порядок ниже характерных для таких возбуждений в отсутствии примеси. В магнитометрических и мессбауэровских исследованиях обнаружено совпадение значений положения максимума на температурной зависимости намагниченности  $T_{\text{макс}}$  (рис. 8 а и 9) и температуры роста немагнитной составляющей в мессбауэровском спектре сплавов  $T_{\text{СТ}}$  (рис. 11 б) (таб. 1.). Предложено объяснение этих особенностей, исходя из предположения, что при температуре  $T_{\text{СТ}}$  средние значения локальных магнитных моментов атомов Fe, окруженных большим ( $k \geq 7,8$ ) числом атомов  $sp$ -элемента, вследствие стонеровских возбуждений, обращаются в нуль  $\langle m_{7,8} \rangle_{T_{\text{СТ}}} = 0$ . Уменьшение вклада магнитных моментов, ориентированных противоположно намагниченности сплава, приводит к росту результирующего момента сплава  $\bar{m}_{Fe}$  при температуре  $T_{\text{макс}}$ , что подтверждается экспериментальными наблюдениями  $\sigma(T)$  в небольших внешних полях  $H_{\text{вн}} < 5\text{кЭ}$ . В связи с этим, температуру  $T_{\text{макс}} = T_{\text{СТ}}$  можно считать температурой перехода из состояния НССМ или ССМ в ферро- или в парамагнитное состояние (тогда  $T_{\text{СТ}} = T_C$ ).

Таблица 1. Температура максимума  $T_{\text{макс}}$  на зависимостях  $\sigma(T)$  и температура  $T_{\text{СТ}}$  на зависимости  $p(H=0)$  от  $T/T_C$ .

|                             | Fe <sub>54</sub> Al <sub>46</sub> | Fe <sub>48</sub> Al <sub>52</sub> | Fe <sub>40</sub> Al <sub>60</sub> |
|-----------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| $T_{\text{СТ}}, \text{K}$   | 108                               | 33                                | 12                                |
| $T_{\text{макс}}, \text{K}$ | 100                               | 40                                | 10                                |

Сходство магнитных характеристик частично-упорядоченных и высококонцентрированных разупорядоченных сплавов Fe-Al мотивировало интерпретацию поведения магнитных свойств частично-упорядоченных сплавов с позиций модели, успешно примененной для разупорядоченных сплавов с высоким содержанием Al. Поэтому для частично-упорядоченных сплавов рассматриваемого диапазона концентраций предлагается аналогичная модель локальных магнитных моментов, но с некоторым существенным изменением.

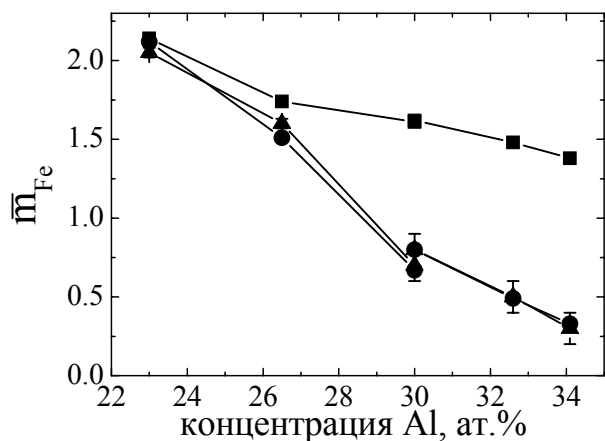


Рис.18. Среднее значение магнитного момента на атоме Fe в частично-упорядоченных сплавах Fe-Al: ▲- данные магнитных измерений, ■ - рассчитанные для ферромагнитного упорядочения магнитных моментов, ●- рассчитанные в предположении противоположно-направленных магнитных моментов при  $k_{Al} \geq 5$ .

ся положительными, ориентированными по направлению намагниченности. Значения среднего магнитного момента, рассчитанные в предположении ферромагнитного упорядочения магнитных моментов для сплавов с концентрацией  $x > 26.5$  ат.% Al, не согласуются с экспериментальными данными магнитных измерений (рис. 18). В то же время, в хорошем количественном согласии с экспериментальными данными находятся значения, рассчитанные с учетом противоположного направления магнитных моментов атомов Fe, содержащих  $k_{Al} \geq 5$  атомов Al в ближайшем окружении (рис. 18). Данная модель локального атомного окружения воспроизводит экспериментально наблюдавшийся эффект более высоких магнитных характеристик ( $\bar{m}_{Fe}$  и  $T_C$ ) сплава Fe<sub>70</sub>Al<sub>30</sub> с B2-типом сверхструктуры по сравнению с характеристиками этого сплава со сверхструктурой DO<sub>3</sub>-типа. В данном подходе этот эффект объясняется существованием в B2-сверхструктуре, в отличие от DO<sub>3</sub>-типа сверхструктуры, конфигураций атомов Fe, имеющих среди ближайших соседей 2 или 3 атома Al, с большими значениями локального магнитного момента  $m(2_{Al}) = m(3_{Al}) = m(0_{Al}) = m_{Fe}$ .

В соответствии с предложенной моделью локальных магнитных моментов проанализирована картина распределения магнитных моментов в макро-

Учитывая, что мессбауэровские спектры содержат составляющие от атомов Fe, имеющих 5, 6 и 7 атомов Al в своем ближайшем окружении, и не показывают при низких температурах значительной доли немагнитной составляющей, критическое число атомов Al, при котором на координирующем атоме Fe исчезает магнитный момент, полагается равным  $k_{кр} \geq 8$ . Принимая это во внимание, предположим, что локальный магнитный момент на атоме Fe с 5 и более атомами Al в ближайшем окружении, имеет такое же по модулю значение, что и в модели, изображенной на рис. 16, но направлен противоположно намагниченности сплава. Локальные магнитные моменты атомов Fe, имеющих среди своих ближайших соседей 4 или менее атомов Al, остаются

скопическом масштабе (рис. 19). Анализ показал, что для сплавов с концентрацией  $x \geq 30$  ат.% Al в плоскости (Fe-Fe) прослеживается выраженная тенденция к образованию областей, содержащих атомы Fe с магнитным

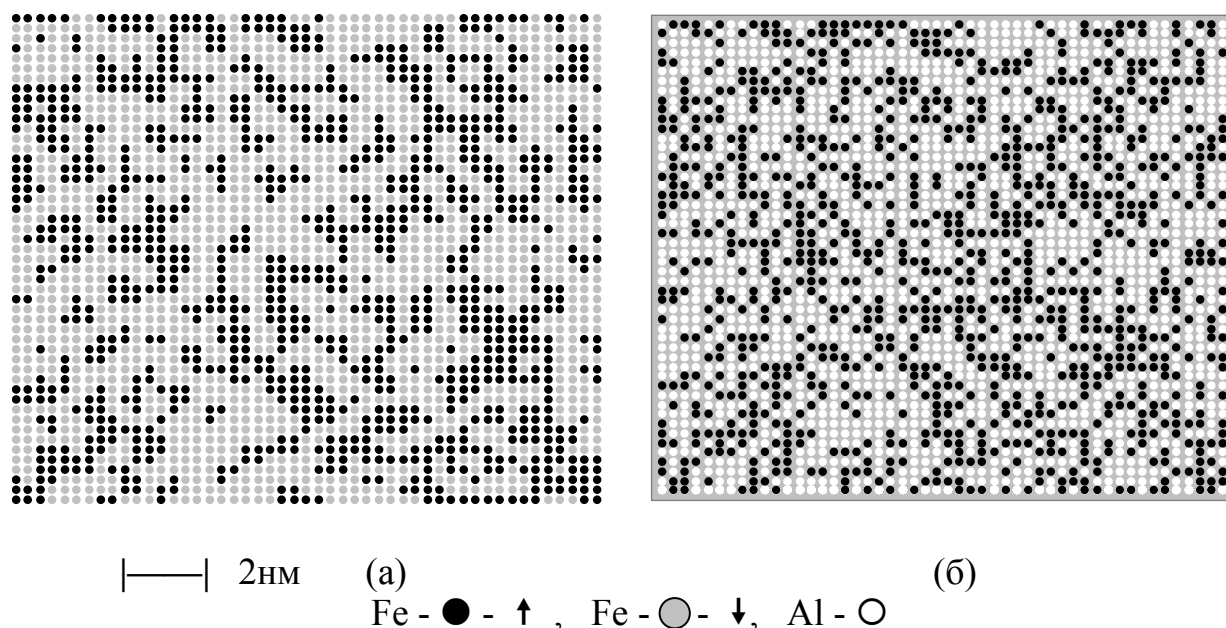


Рис. 19. Плоскости типа  $(0\ 0\ 1)$  упорядоченного по В2-типу сплава  $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ : (Fe-Fe)-(а) и (Fe-Al)-(б).

моментом, ориентированным противоположно намагниченности сплава, как для  $\text{DO}_3$ -, так и для В2-сверхструктур. Средний размер этих областей зависит от концентрации Al: при  $x=30$  ат.% неоднородности с положительными и отрицательными магнитными моментами примерно одинаковы и охватывают  $\approx 10 \div 11$  параметров решетки, при  $x=34.1$  ат.% Al размеры областей с отрицательно направленными магнитными моментами преобладают. В плоскости (Fe-Al) сплошные области определенного размера, занятые преимущественно атомами Fe либо Al, не выделяются. Таким образом, в рамках модели локальных магнитных моментов, определяющей в зависимости от сортности ближайшего окружения величину и направление магнитного момента атома Fe в В2 и  $\text{DO}_3$ -сверхструктурах с концентрацией  $x > 26.5$  ат.% Al, удастся показать формирование магнитных неоднородностей нанометрового масштаба.

Рассмотренная модель локальных магнитных моментов (и соответствующая ей картина магнитной структуры), является приближенной, поскольку предполагает зависимость величины и направления локального магнитного момента на атоме Fe фактически только от одного параметра - количества атомов Al в ближайшем окружении атома Fe. Тем не менее, в рамках этой модели удастся получить хорошее количественное описание концентрационного поведения среднего магнитного момента на атом Fe, объяснить более высокие магнитные характеристики сплавов упорядоченных по В2-типу, по сравнению с  $\text{DO}_3$ -упорядоченными сплавами одинаковых концентраций. Предложенная в настоящей работе модель локальных магнитных моментов имеет своим осно-

ванием, прежде всего, результаты температурных и полевых измерений. Поэтому представляется вполне допустимым, что магнитная структура, соответствующая этой модели, отвечает не основному состоянию упорядоченных Fe-Al сплавов при  $T = 0$ , а более высокому состоянию - в области температур 20-80 К.

Температурное поведение совокупности магнитных характеристик исследуемых сплавов указывает на существование неоднородностей нанометрового размера. Из значений температур блокировки, оцененных по зависимости намагниченности  $\sigma(H/T)$ , для сплавов  $\text{Fe}_{65.9}\text{Al}_{34.1}$  и  $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$  была сделана оценка числа атомов Fe, составляющих флуктуирующие ансамбли, которая для сплава  $\text{Fe}_{65.9}\text{Al}_{34.1}$  составила  $\approx 10^3$  атомов Fe. Следует заметить, что линейный размер магнитных неоднородностей (рис. 19) оценивается  $\approx 3$  нм и ему соответствует  $\approx 10^3$  атомов Fe, то есть, эти значения сопоставимы. Одно из предположений, объясняющих наблюдаемые изменения магнитных характеристик с ростом температуры, на качественном уровне можно сделать в рамках модели коллинеарного магнетика с магнитными неоднородностями, состоящими из антипараллельных (ориентированных по  $m^+$  и противоположно суммарной намагниченности сплава  $m^-$ ) спинов, величина и направление которых зависят от локального атомного окружения Fe. Тепловые флуктуации, как спин-волнового, так и стонеровского типа, ориентированных противоположно намагниченности магнитных моментов, возникающие при невысоких ( $\approx 50$ -100К) температурах, вовлекают в этот процесс и положительные магнитные моменты кластера, приводя к коллективным спиновым флуктуациям и, как следствие, резкому падению наблюдаемого среднего СТМП на ядре  $^{57}\text{Fe}$  до  $T \approx 120\text{К}$ . Одновременное уменьшение противоположно-направленных магнитных моментов  $m^-$  по модулю, вследствие возбуждений Стонеровского типа, динамика которых с ростом температуры отлична от динамики магнитных моментов  $m^+$ , направленных по намагниченности, приводит к тому, что в интервале  $150 < T < 200\text{К}$  моменты  $m^-$  становятся близкими к 0. С одной стороны, это является причиной увеличения суммарной намагниченности сплава, с другой стороны - стабилизации магнитных моментов кластера и роста наблюдаемого среднего СТМП на  $^{57}\text{Fe}$ .

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В диссертационной работе с использованием комплекса экспериментальных методов (структурных, магнитометрических, мессбауэровских) выполнены исследования локальной атомной структуры и магнитного состояния высококонцентрированных сплавов Fe с *sp*-элементами на примере разупорядоченных нанокристаллических двойных сплавов Fe с Al, Si, Sn и частично-упорядоченных сплавов  $\text{Fe}_{100-x}\text{Al}_x$   $25 < x < 35$  ат. %.

I. К основным результатам настоящей работы относятся:

1. Впервые обнаружены изменения в локальной атомной структуре разупорядоченных сплавов, начиная с определенных для каждой системы концен-

траций: 25 ат.% Fe-Al, 15 ат.% Fe-Si, Fe-Sn. В сплавах Fe-Si, Fe-Sn и Fe-Al происходит изменение локального атомного окружения, проявляющееся как в увеличении среднего числа атомов *sp*-элемента в ближайшем окружении атома Fe за счет перераспределения их из второй координационной сферы, так и в уменьшении парциальных межатомных расстояний пары Fe-*sp*-элемент. С ростом содержания *sp*-элемента эти изменения имеют характер тенденции, что позволяет рассматривать их как «локальную» стадию формирования структуры другого типа с бóльшим координационным числом, и, соответственно, с бóльшим числом атомов *sp*-элемента в первой координационной сфере.

2. Впервые показана возможность описания магнитных и мёссбауэровских характеристик как в модели изменения эффективного числа атомов в ближнем координационном контакте, так и с учетом ближнего химического порядка по двум координационным сферам. Объединение результатов EXAFS- и мессбауэровской спектроскопии показало, что суммарное парциальное координационное число по первым двум координационным сферам, полученное из EXAFS-исследований, в пределах погрешности согласуется со средним числом атомов *sp*-элемента в ближайшем окружении резонансного атома, рассчитанном в модели, предполагающей изменение эффективного числа атомов в ближнем координационном контакте.

3. Магнитные свойства сплавов Fe-Si и Fe-Al, Fe-Sn с концентрацией *sp*-элемента, менее 40 ат.% Al, 45 ат.% Sn и 50% Si типичны для разупорядоченных ферромагнетиков. Для сплавов Fe-Al, Fe-Sn с концентрацией *sp*-элемента, превышающей 40 ат.% Al и 45 ат.% Sn, комплекс результатов магнитометрии не позволяет охарактеризовать магнитные свойства этих сплавов в низкотемпературной области ( $< 20$  К) как типичные для ферромагнетиков, спиновых стекол или суперпарамагнетиков.

4. Мессбауэровские исследования на циркулярно-поляризованном излучении разупорядоченных нанокристаллических сплавов системы Fe-Al показали, что часть локальных магнитных моментов атома Fe, соответствующих малым локальным СТМП на его ядре, ориентированы противоположно суммарной намагниченности сплава.

5. Исследования магнитного дихроизма рентгеновских лучей (XMCD) в спектрах К-края поглощения железа в разупорядоченных высококонцентрированных сплавах Fe-Al и Fe-Sn и расчеты на моделях продемонстрировали, что предлагаемая модель магнетика с локальными магнитными моментами, ориентированными противоположно намагниченности, на качественном уровне не противоречит изменениям XMCD-сигнала с увеличением в сплавах концентрации *sp*-элемента.

6. Для двойных разупорядоченных сплавов на основе Fe-*sp*-элемент (Al, Si, Sn) предложены модели локального магнитного момента, в которых величина и направление магнитного момента зависит от химического состава ближайшего окружения атома Fe. В рамках предложенных моделей достигнуто хорошее количественное описание среднего магнитного момента на атоме Fe в зависимости от концентрации *sp*-элемента во всем диапазоне существования



кооперативных магнитных явлений. Для разупорядоченных нанокристаллических систем Fe-Al, Fe-Sn, Fe-Si построены концентрационные магнитные фазовые диаграммы, при этом магнитная структура сплавов  $\text{Fe}_{100-x}\text{Al}_x$ ,  $\text{Fe}_{100-x}\text{Sn}_x$  с  $x_{\text{Al}} > 40$  ат.%,  $x_{\text{Sn}} > 50$  ат.% соответствует спиновому стеклу Маттиса.

7. Показано, что резкое уменьшение среднего СТМП на ядре резонансного атома при температурах существенно ниже значения ( $T/T_C \approx 0.3T_C$ ) температуры магнитного упорядочения сплава обусловлено, прежде всего, ростом немагнитной компоненты. Особенности температурного поведения намагниченности, среднего СТМП и доли немагнитной составляющей в МС объясняются коротковолновыми и стонеровскими спиновыми возбуждениями, оказывающими существенное влияние на локальные магнитные моменты атомов Fe в богатых *sp*-элементом окружениях.

8. С использованием магнитометрических и мессбауэровских исследований магнитных свойств частично-упорядоченных сплавов  $\text{Fe}_{100-x}\text{Al}_x$  впервые показано, что по комплексу феноменологических признаков магнитную структуру сплавов с  $x > 26.5$  ат.% в низкотемпературной области (при  $T < 20\text{K}$ ) нельзя классифицировать как ферромагнетик или спиновое стекло, либо кластерное спиновое стекло.

9. Установлено, что намагниченность является немонотонной функцией температуры с одним или более максимумами, положение которых зависит от концентрации *sp*-элемента и приложенного внешнего магнитного поля. Впервые в исследуемых сплавах с концентрацией  $\text{Al} \geq 30$  ат.% обнаружено, что температурные зависимости среднего сверхтонкого магнитного поля не описываются функцией Бриллюэна, а имеют вид «ступени». В сплаве  $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$ , независимо от типа упорядочения, наблюдается увеличение среднего СТМП при  $120\text{K} < T < 220\text{--}230\text{K}$ .

10. Температурная и полевая динамика параметров мессбауэровских спектров свидетельствует о присутствии релаксационных явлений в СТВ. Существование магнитных неоднородностей нанометрового масштаба подтверждается поведением температурной зависимости намагниченности при  $T > 150\text{--}200\text{K}$ .

11. Для частично-упорядоченных сплавов Fe-Al предложена модель локального магнитного момента на атоме Fe и модель магнитной структуры. Модель локального магнитного момента на атоме Fe предполагает зависимость величины и направления локального магнитного момента на атоме Fe от количества атомов Al в ближайшем окружении атома Fe: магнитный момент атома Fe, окруженного 5 и более атомами Al ориентируется противоположно намагниченности сплава. В рамках этой модели получено:

- хорошее количественное описание концентрационного поведения среднего магнитного момента на атом Fe;
- объяснение более высоких магнитных характеристик сплавов упорядоченных по B2-типу, по сравнению с  $\text{DO}_3$ -упорядоченными сплавами одинаковых концентраций.

- показано формирование магнитных неоднородностей нанометрового масштаба.

12. Предложено объяснение температурного поведения среднего магнитного момента на атоме Fe и среднего магнитного поля на его ядре в области 100-200K через стабилизацию релаксационных явлений в кластерах содержащих магнитные моменты, ориентированные противоположно намагниченности.

## II. В работе получен ряд практически важных результатов:

1. На основе вариационного метода Тихонова разработан и апробирован обобщенный регуляризованный алгоритм. Алгоритм обладает устойчивостью к погрешностям статистической природы и к ошибкам в задании параметров ядра интегрального уравнения. Алгоритм применим для исследования объектов, свойства которых описываются распределением одного, доминирующего параметра СТВ, для обработки спектров как с плохоразрешенной, так и с хорошо разрешенной сверхтонкой структурой, а также спектров с парамагнитными составляющими.

2. Разработан метод коррекции параметров ядра ИУ при решении обратных задач мессбауэровской спектроскопии. Показана эффективность метода при наличии ошибок в задании нескольких параметров ядра ИУ, устойчивость к погрешностям спектра статистической природы, возможность анализа сходимости процедуры коррекции и близости полученных (корректированных) значений параметров к точным.

3. Впервые разработана методика оценки погрешности регуляризованного решения обратной задачи мессбауэровской спектроскопии в равномерной метрике. Получены устойчивые оценки погрешности решения, связанной с погрешностью экспериментальных данных. Установлено существование значения параметра регуляризации, при котором величина погрешности решения минимальна. Сформулированы рекомендации использования этой погрешности при проведении эксперимента в целях проведения корректной обработки мессбауэровских спектров.

4. Показано, что математическая обработка мессбауэровских спектров методом Фурье-преобразования (ФП) в комбинации с предложенной в данной работе итерационной схемой вычислений позволяет улучшить получаемое методом ФП решение. Использование априорной информации о решении в виде условия его неотрицательности позволяет повысить разрешение в спектре без появления осцилляций, характерных для решений, восстановленных методом обычного ФП.

5. Для двойных кристаллических систем разработан, программно реализован и апробирован алгоритм, основанный на вариационном методе Тихонова, решения обратной задачи EXAFS-спектроскопии для получения парциальных координационных чисел и длин связей двух пар атомов по данным одного края поглощения.

6. Предложена процедура коррекции экспериментальных данных коэффициента поглощения, учитывающая неоднородность образца по толщине, ос-

нованная на использовании данных, полученных при трех значениях температуры. Процедура апробирована в модельных численных испытаниях и на экспериментальных объектах с хорошо известной структурой.

7. Впервые показана возможность использования процедуры усреднения парциальных XMCD-сигналов от атомов Fe в разных магнитно-неэквивалентных конфигурациях для описания экспериментальных XMCD-спектров сплавов.

8. Показано, что при использовании в качестве феноменологического признака спин-стекольного состояния явления терромагнитного гистерезиса в малых магнитных полях необходимо сравнение в идентичных внешних условиях параметров терромагнитного и магнитного гистерезиса.

9. Полученные данные по магнитной структуре и температурному поведению частично-упорядоченных сплавов Fe-Al были использованы для объяснения концентрационного и температурного поведения аномального эффекта Холла и магнитосопротивления.

## Цитированная литература

1. Пул Ч., Оуэнс Ф. Мир материалов и технологий. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2005. 336 с.
2. Суздалев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.
3. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы. М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. 398 с.
4. Елсуков Е.П., Коныгин Г.Н., Воронина Е.В., Воробьев Ю.Н. ЯГР- исследование формирования магнитных свойств в неупорядоченных системах  $\text{Fe}_{100-x}\text{M}_x$  (M=Al, Si, P) // Изв. РАН, сер. физ. 1992. Т. 56. №7. С. 119-123.
5. Danan H., Gengnagel H. Ferro-, antiferro- and superparamagnetic behaviour of Fe-Al alloys // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. № 2. P. 678-679.
6. Beck P. Some recent results on magnetism in alloys // Metallurg. Trans. 1971. V. 2. P. 2015-2024.
7. Noakes D.R., Arrott A.S., Belk M.G., Deevi S.C., Huang Q.Z., Lynn J.W., Shull R.D., Wu D. Incommensurate spin density waves in Iron Aluminides // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 91. P. 217201-1-4.
8. Hurd C.M. Varieties of magnetic order in solids // Contemp. Phys. 1982. V. 23. №5. P. 469-493.
9. Arzhnikov A.K., Dobysheva L.V. The formation of the magnetic moments in disordered binary alloys of metal-metalloid type // JMMM. 1992. V.117. P. 87-92.
10. Stern E. A. Theory of extended x-ray absorption fine structure // Phys. Rev. B. 1974. V. 10. №8. P. 3027-3037.
11. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1986. 288 с.
12. Hesse J. and Rübartsch A. Model independent evaluation of overlapped Mössbauer spectra // J. Phys.E.: Sci. Instrum. 1974. V. 7. P. 526-532.

13. Николаев В.И., Русаков В.С. Мессбауэровские исследования ферритов. М.: Изд-во Моск. Ун-та, 1985. 224 с.
14. Васин В.В. Проксимальный алгоритм с проектированием в задачах выпуклого программирования: препринт /ИММ УрО АН СССР. Свердловск, 1981. 47 с.
15. Агеев А.Л. Решение уравнений 1 рода с конечномерной нелинейностью // Изв. Вузов. Математика. 1997. №3. С. 68-72.
16. Arzhnikov A., Bagrets A., Bagrets D. Allowance for the short-range order in describing the magnetic properties of disordered metal-metalloid alloys // J. Magn. Magn. Mater. 1996. V. 153. P. 195-201.
17. Le Caer G., Delcroux P., Kientz M.O., Malaman B. The study of Fe-based mechanically alloyed materials by Mossbauer spectroscopy// Mater. Sci. Forum. 1995. V. 179-181. P. 469-474.
18. Trumphy G., Both E., Djéga-Mariadassou C., Lecocq P. Mössbauer Effect studies of iron-tin alloys // Phys. Rev. B. 1970. V. 2. №9. P. 3477-3490.
19. Yamamoto H. Mössbauer effect measurements of intermetallic compounds in iron-tin system:  $\text{Fe}_5\text{Sn}_3$  and  $\text{FeSn}$  // J. Phys. Soc. Jap. 1966. V. 21. №6. P. 1058-1062.
20. Елсуков Е.П., Воронина Е.В., Баринов В.А., Коньгин Г.Н., Годовиков С.К., Яковлев В.В., Загайнов А.В. Магнитные свойства ОЦК пересыщенных твердых растворов Fe-Sn // ФММ. 1996. Т. 82. Вып. 4. С. 64-70.
21. Mattis D.C. Solvable spin systems with random interactions // Phys. Letters. 1976. V. 55A. №5. P. 421-422.
22. Arzhnikov A.K., Dobysheva L.V. The Stoner excitations in disordered metal-metalloid alloys // Phys. Lett. A. 1994. V. 195. P. 176-180.

## **СПИСОК РАБОТ, В КОТОРЫХ ОПУБЛИКОВАНЫ ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ**

1. Воронина Е.В., Ершов Н.В., Агеев А.Л., Бабанов Ю.А. Регулярный алгоритм решения задачи в ЯГР-спектроскопии // Деп.Рук.ВИНИТИ, №5704-В.-Свердловск, 1988. - 27с.
2. Voronina E.V., Ershov N.V., Ageev A.L., Babanov Yu.A. Regular algorithm for the solution of the inverse problem in Mossbauer spectroscopy // Phys.Stat.Sol. 1990. V. 160. P. 625-634.
3. Voronina E.V., Ageyev A.L., Yelsukov E.P. Using an improved procedure of fast discrete Fourier transform to analyze Mössbauer spectra hyperfine parameters // NIMB. 1993. V. 73. P. 90-94.
4. Елсуков Е.П., Баринов В.А., Овечкин Л.В., Воронина Е.В. Синтез карбидов железа при механическом сплавлении порошка железа с жидким углеводородом // Вестник УдГУ. 1993. № 1. С.3-12.
5. Елсуков Е.П., Воронина Е.В., Баринов В.А., Коньгин Г.Н., Годовиков С.К., Яковлев В.В., Загайнов А.В. Магнитные свойства ОЦК пересыщенных твердых растворов Fe-Sn // ФММ. 1996. Т. 82. Вып. 4. С. 64-70.

6. Агеев А.Л., Антонова Т.В., Воронина Е.В. Методы уточнения параметров при решении интегральных уравнений 1 рода // Матем. моделирование. 1996. №12. С. 110-124.
7. Ageev A.L., Voronina E.V. Algorithm for parameter correction for solving the inverse problem of Mössbauer spectroscopy // J. Nucl. Instr. and Meth. B. 1996. V. 108. P. 417-424.
8. Yelsukov E.P., Voronina E. V., Konygin G.N., Barinov V.A., Godovikov S.K., Dorofeev G.A., Zagainov A.V. Structure and magnetic properties of  $\text{Fe}_{100-x}\text{Sn}_x$  ( $3.2 < x < 62$ ) alloys obtained by mechanical milling // J. Magn. Magn. Mater. 1997. V. 166. P. 334-348.
9. Voronina E.V., Fomin V.M., Deev A.N., Yelsukov E.P. The Local atomic structure study of ordered  $\text{Fe}_3\text{Si}$  and disordered by grinding  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{25}$  alloys with EXAFS and Mössbauer techniques // J. Phys. IV France. 1997. V. 7. C2. P. 1003 -1004.
10. Фомин В.М., Елсуков Е.П., Воронина Е.В., Коньгин Г.Н. Мессбауэровская спектроскопия разупорядоченных высококонцентрированных нанокристаллических сплавов Fe-Si // Вестник УдГУ. 1997. №4. С. 58-67.
11. Ageev A.L., Nemtsova O.M., Voronina E.V., E.P.Yelsukov Algorithm of parameters correction for solving the problem of Mössbauer spectroscopy // Czechoslovak Journal of Physics. 1997. V. 47. № 5. P. 547-552.
12. Yelsukov E.P., Voronina E.V., Konygin G.N., Barinov V.A., Godovikov S.K., Dorofeev G.A., Zagainov A.V. Structure and magnetic properties of the mechanically ground  $\text{Fe}_{100-x}\text{Sn}_x$  alloys // Rap.Quench.&Metastable Mater. Suppl. to Mater. Sci.& Engin. Eds. P.Duhaj, P.Mrafko, P.Svec. Elsevier, Lausanne, 1997. P. 240-243.
13. Fomin V.M., Voronina E.V., Yelsukov E.P., Deev A.N. The local atomic structure of nanocrystalline mechanically ground Fe-Si alloys // Mater. Sci. Forum. 1998. V. 269-272. P. 437-442.
14. Елсуков Е.П., Воронина Е.В., Фомин В.М., Коньгин Г.Н. Мёссбауэровское исследование эффектов локального атомного окружения в формировании магнитных свойств разупорядоченных нанокристаллических и аморфных сплавов  $\text{Fe}_{100-x}\text{Sn}_x$  ( $0 < x < 50$  ат. %) // ФММ. 1998. Т. 85. Вып. 3. С. 89-99.
15. Повстугар В.И., Шаков А.А., Михайлова С.С., Воронина Е.В., Елсуков Е.П. Разложение сложных фотоэлектронных спектров с помощью быстрого дискретного преобразования Фурье и улучшенной процедуры сходимости решения. Оценка применимости методики // Журн. Анал. Химии. 1998. Т. 53. № 8. С. 795-799.
16. Елсуков Е.П., Воронина Е.В., Коньгин Г.Н., Годовиков С.К. Сверхтонкие магнитные поля на ядрах  $^{119}\text{Sn}$  в разупорядоченных нанокристаллических сплавах  $\text{Fe}_{1-x}\text{Sn}_x$  // ФММ. 1999. Т. 87. № 4. С. 109-112.
17. Воронина Е.В., Фомин В.М., Бабанов Ю.А., Коньгин Г.Н., Елсуков Е.П., Годовиков С.К. Мессбауэровские и EXAFS-исследования локальной атомной структуры нанокристаллических сплавов Fe-Sn // Известия РАН, сер. Физическая. 1999. Т. 63. № 7. С. 1430-1434.
18. Yelsukov E.P., Voronina E. V., Konygin G.N., Godovikov S.K., Fomin V.M. Disordered nanocrystalline Fe-Sn alloys.  $^{57}\text{Fe}$  and  $^{119}\text{Sn}$  Mossbauer spectroscopy

- study // In book "Mossbauer Spectroscopy in Materials Science" / Eds. M. Miglierini, D. Petridis. Netherlands: Kluwer Acad. Publ., 1999. P. 283-290.
19. Елсуков Е.П., Коньгин Г.Н., Воронина Е.В., Королев А.В., Ульянов А.И., Годовиков С.К., Загайнов А.В. Температурные магнитные и мессбауэровские исследования механически измельченных сплавов железо-олово // ФММ. 1999. Т. 88. №5. С. 42-49.
  20. Воронина Е.В., Фомин В.М., Бабанов Ю.А., Елсуков Е.П. Определение параметров локальной атомной структуры и особенности их концентрационного поведения в неупорядоченных нанокристаллических сплавах Fe-Si // ФММ. 2000. Т. 89. № 1. С. 75-83.
  21. Yelsukov E.P., Konygin G.N., Voronina E. V., Korolyov A.V., Ulyanov A.I., Godovikov S.K., Zagainov A.V. Magnetic behaviour of high Si(Sn) concentration nanocrystalline Fe-Si and Fe-Sn alloys obtained by mechanical grinding // JMMM. 2000. V. 214. P. 258-268.
  22. Nemtsova O.M., Ageev A.L., Voronina E.V. The estimation of the error of the hyperfine interaction parameter distribution from Mössbauer spectra // NIMB. V. 187. 2002. P. 132-136.
  23. Arzhnikov A.K., Dobysheva L.V., Yelsukov E.P., Konygin G.N., Voronina E.V. Hyperfine magnetic fields in partially disordered Fe-Si alloys with Si content near 25 at.% // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. P. 0244191-8.
  24. Elyukov E.P., Voronina E.V., Korolyov A.V., Konygin G.N. Mossbauer Study of the dynamics of magnetic moments in a system with Mattis spin glass magnetic structure // Phys. Met. Metallogr. 2002. V. 92. Suppl. 1. P. S133-S137.
  25. Yelsukov E.P., Voronina E.V., Korolyov A.V., Konygin G.N. Mattis' magnetism and disordered systems // In Book "Materials Research in Atomic Scale by Mossbauer Spectroscopy" NATO Science Series ed. M. Mashlan, M. Miglierini, P. Schaaf. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 2003. V. 94. P. 93-104.
  26. Воронина Е.В., Елсуков Е.П., Годовиков С.К. Температурные мессбауэровские исследования динамики магнитных моментов в магнетиках типа Маттисовского // Изв. РАН, сер. физическая. 2003. Т. 67. №7. С. 1036-1040.
  27. Елсуков Е.П., Воронина Е.В., Королев А.В. и др. Температурное поведение магнитных свойств упорядоченного по В2-типу сплава  $\text{Fe}_{66}\text{Al}_{34}$  // ФММ. 2004. Т. 98. № 5. С. 30-36.
  28. Voronina E.V., Guy D.E., Miyanaga T. Thickness effect correction in XAFS-spectroscopy: temperature measurement approach // NIMB Phys. Res. B. 2004. V. 215. P. 525-530.
  29. Okamoto K., Nagamatsu Sch., Voronina E., Miyanaga T., Fujikawa T. Fe K-edge X-ray magnetic circular dichroism analyses of Fe-M(M=Si, Al, Sn) alloys // J. Electr. Spectr. Rel. Phen. 2004. V. 141. P. 5-11.
  30. Szymański K., Dobrzyński L., Satula D., Voronina E., Yelsukov E.P. Hyperfine fields in nanocrystalline  $\text{Fe}_{0.48}\text{Al}_{0.52}$  // Hyper. Interact. 2004. V. 159. P. 75-80.
  31. Okamoto K., Nagamatsu Sch., Voronina E., Miyanaga T., Fujikawa T. Analysis for Fe-M(M=Si, Al, Sn) alloys by multiple scattering X-ray magnetic circular dichroism of Fe K-edge // Phys. Scr. 2005. V. T115. P. 645-647.

32. Szymański K., Dobrzyński L., Satula D., Voronina E., Yelsukov E.P., Miyanaga T. Arrangements of magnetic moments in nanocrystalline  $\text{Fe}_{48}\text{Al}_{52}$  // *Phys.Rev. B*. 2005. V. 72. P. 104409-104409-12.
33. Елсуков Е.П., Воронина Е.В., Шуравин А.С., Загайнов А.В., Королев А.В., Годовиков С.К., Печина Е.А., Елсукова А.Е. Структура сплавов  $\text{Fe}_{100-x}\text{Al}_x$  ( $25 < x < 35$  ат.%), отожжённых в интервале температур 400-800°C, и влияние типа упорядочения на магнитные свойства // *ФММ*. 2006. Т. 102. №1. С.733-739.
34. Voronina E.V., Yelsukov E.P., Korolyov A.V., Yelsukova A.E. Mossbauer spectroscopy of spin structure and its in-field and temperature dynamics in B2 ordered Fe(Al) alloys // *Hyperfine Interact.* 2006. V. 168. P. 1079-1083.
35. Voronina E.V., Konygin G.N., Deyev A.N., Kriventsov V.V., Yelsukov E.P. EXAFS-investigation of the local atomic structure of Fe-Ge nanocrystalline disordered alloys // *Crystal.Rep.* 2006. V. 51. Suppl. 1. P. S183-S191.
36. Voronina E., Miyanaga T., Deyev A., Kriventsov V., Konygin G., Yelsukov P. Features of local atomic structure of nanocrystalline disordered Fe-M (M=Ge, Sn, Al, Si) alloys // *NIM A*. 2007. V. 575. P. 189-192.
37. Елсуков Е.П., Воронина Е.В., Королев А.В., Елсукова А.Е., Годовиков С.К. К вопросу о магнитной структуре основного состояния упорядоченных сплавов Fe-Al // *ФММ*. 2007. Т. 104. № 1. С. 38-55.
38. Воронина Е.В., Елсуков Е.П., Королев А.В., Загайнов А.В., Елсукова А.Е. Мессбауэровские и магнитометрические исследования необычных магнитных свойств упорядоченных по B2-типу Fe-Al сплавов // *ФММ*. 2007. Т. 104. № 4. С. 365-74.
39. О.М.Немцова, А.Л.Агеев, Е.В.Воронина Оценка погрешности распределения сверхтонких параметров в мессбауэровской спектроскопии // *Изв.РАН. Серия физическая*. 2007. Т. 71. № 9. С. 1330-1332.
40. Воронина Е.В., Миянага Т., Нагамацу Ш., Фуджикава Т., Добышева Л.В. EXAFS и –XMCD-исследования корреляций атомов и магнитных моментов в разупорядоченных нанокристаллических системах Fe с sp-элементами (Al, Si, Sn) // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и электронные исследования*. 2009. № 5. С. 16-24.
41. Voronina E., Yelsukov E., Korolyov A., Nagamatsu Sch., Fujikawa T., Miyanaga T. The Effect of disordering on magnetic properties of Fe-Al alloys//*Solid State Phenom.* 2009. V. 152-153. P. 15-18.
42. Воронина Е.В., Елсуков Е.П., Годовиков С.К., Королев А.В., Елсукова А.Е. Магнитная структура, температурная и полевая динамика упорядоченных сплавов  $\text{Fe}_{100-x}\text{Al}_x$  ( $25 < x < 35$  ат.%): Тезисы докл. XI межд.конференции «Мессбауэровская спектроскопия и ее применения».- Россия, Екатеринбург, 2009. - С. 13.
43. Voronina E.V., Yelsukov E.P., Godovikov S.K., Korolyov A.V., Yelsukova A.E. Magnetic inhomogeneities in temperature dynamics of spin structure of the ordered  $\text{Fe}_{100-x}\text{Al}_x$  ( $25 < x < 35$  ат.%) alloys.: Abstracts International Conference on Application of the Mossbauer Effect.-Austria, Vienna, 2009. - P. 333.